

Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Direktor: Prof. Dr. R. Hickel

**In vitro Untersuchung von selbstätzenden
dualhärtenden Befestigungskompositen**

Dissertation
zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnheilkunde
an der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Vorgelegt von
Alexander Simon

aus
Wasserburg am Inn

2015

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatterin: Prof. Dr. Nicoleta Ilie

Mitberichterstatterin: Priv. Doz. Dr. Bogna Stawarczyk

Dekan: Prof. Dr. med. dent. Reinhardt Hickl

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2015

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 5 |
| 2. Literaturübersicht | 7 |
| 2.1. Gruppen der Befestigungsmaterialien | 7 |
| 2.1.1. Zinkoxydphosphatzement | 7 |
| 2.1.2. Polycarboxylatzement | 7 |
| 2.1.3. Glasionomerzement | 8 |
| 2.1.4. Kunststoffverstärkter Glasionomerzement | 8 |
| 2.1.5. Klassische Befestigungskomposite | 8 |
| 2.1.6. Befestigungskomposite mit selbstätzendem Primer | 10 |
| 2.1.7. Selbstätzende Befestigungskomposite | 10 |
| 2.2. Mechanische Eigenschaften | 12 |
| 2.3. Haftung am Zahn | 14 |
| 2.4. Monomer Umsatzrate | 17 |
| 2.5. Randspaltbildung | 18 |
| 2.6. Schrumpfung | 20 |
| 2.7. Biokompatibilität | 22 |
| 2.8. Chemische Aspekte | 23 |
| 3. Material und Methode | 26 |
| 3.1. Mechanische Eigenschaften | 26 |
| 3.1.1. Universalhärtemessverfahren | 28 |
| 3.1.2. Drei-Punkt-Biegeversuch | 31 |
| 3.2. Monomer Umsatzrate | 33 |
| 3.3. Statistische Auswertung | 35 |
| 3.1.1. Einfaktorielle Varianzanalyse | 35 |
| 3.1.2. Weibullanalyse | 36 |
| 3.1.3. Zwischensubjekteffekte | 36 |
| 4. Ergebnisse | 37 |
| 4.1. Mechanische Eigenschaften | 37 |
| 4.1.1. Universalhärtemessverfahren | 37 |
| 4.1.1.1. Elastizitätsmodul | 37 |
| 4.1.1.2. Vickershärte | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1.1.3. Kriechen | 43 |
| 4.1.1.4. Verhältnis der elastischen zu der gesamten Verformungsarbeit | 46 |
| 4.1.2. Drei-Punkt-Biegeversuch | 49 |
| 4.1.2.1. Elastizitätsmodul | 49 |
| 4.1.2.2. Biegefestigkeit | 51 |
| 4.1.2.3. Weibullanalyse | 53 |
| 4.3. Monomer Umsatzrate | 61 |
| 4.4. Zwischensubjekteffekte | 67 |
| 4.4.1. Mechanische Eigenschaften | 67 |
| 4.4.1.1. Universalhärtemessverfahren | 67 |
| 4.4.1.2. Drei-Punkt-Biegeversuch | 68 |
| 4.4.2. Monomer Umsatzrate | 68 |
| 5. Diskussion | 70 |
| 6. Zusammenfassung | 81 |
| 7. Literaturverzeichnis | 83 |
| 8. Anhang | 91 |

1. Einleitung

Der klinische Erfolg von indirekten Restaurationen wie Kronen, Brücken, Inlays und Veneers hängt stark von der Qualität des Befestigungsmaterials und dessen Haftung an Zahn und Zahnersatz ab. In der Vergangenheit war es leicht, das passende Material zur Befestigung von festsitzendem Zahnersatz zu finden. In der Regel wurden Metallrestaurationen bzw. verblendete Metallrestaurationen mit Zinkphosphatzement eingesetzt. Das Einsetzen war wenig techniksensitiv und eignete sich für gegossene und verschraubte Stiftaufbauten und alle damals üblichen Arten von festsitzendem Zahnersatz. Heutzutage ist nicht nur die Anzahl der Materialgruppen schwer überschaubar. Auch innerhalb der Gruppen ist eine Vielzahl der Materialien bei verschiedenen Herstellern festzustellen. Außerdem hat sich das Spektrum der Materialien, aus denen festsitzender Zahnersatz hergestellt wird, deutlich erweitert. Insofern ist es für den Praktiker wichtig, das richtige Material für die jeweilige Restauration auszuwählen.

Die neue Kunststoffgeneration der selbstätzenden Befestigungskomposite wird als Allroundbefestigungsmaterial angesehen und soll, abgesehen von der Befestigung von Veneers, für jede Art der prothetischen Eingliederung geeignet sein. Das Besondere an dieser Kunststoffgruppe ist, dass ohne jegliche Vorbehandlung Haftung am Zahn [1-27] und an prothetischen Materialien [6, 17, 19, 23, 28-33] erzielt werden kann. Die zweite Besonderheit besteht darin, dass diese Kunststoffe sowohl mit Licht als auch auf rein chemischem Weg (Dunkelhärtung) zur Aushärtung gebracht werden können. Die meisten Materialien, aus denen Zahnersatz angefertigt wird, schränken die Lichthärtung zumindest ein, bei metallischen Restaurationen wird sie vollkommen verhindert.

Ziel dieser Untersuchung ist es, festzustellen:

1. Inwieweit die mechanischen Eigenschaften und die Monomer Umsatzrate von selbstätzenden dualhärtenden Befestigungskompositen sich unter re-

duzierter bzw. fehlender Lichtbestrahlung verändern im Vergleich zu Messungen unter idealen Bedingungen.

2. Ab welchem Zeitpunkt die chemische Aushärtung ohne Licht beginnt, um zu bestimmen, wann an der Restauration weitergearbeitet werden kann.
3. Welchen Einfluss der Anteil der Füllkörper auf die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe hat.

Die mechanischen Eigenschaften werden im mikroskopischen Bereich (Universalhärteversuch mit Bestimmung der Vickershärte, Elastizitätsmodul, Kriechen, Verhältnis der elastischen zur plastischen Arbeit) und makroskopischen Bereich (Drei-Punkt-Biegeversuch mit Bestimmung der Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul und Weibullparametern) ermittelt. Die Bestimmung der Konversionsrate wird in Echtzeit mittels ATR-Infrarotspektroskopie (englisch: attenuated total reflection, deutsch: abgeschwächte Totalreflexion) aufgenommen. Sowohl für die Bestimmung der mikromechanischen Eigenschaften als auch der Konversionsrate werden pro Material vier Arten der Lichthärtung verglichen: Lichthärtung mit direktem Kontakt der Lampe, Polymerisation im Abstand von 5 mm bzw. 10 mm und chemische Aushärtung. Für die Messung der mechanischen Eigenschaften (Mikro und Makro) werden die Prüfkörper für eine Woche bei 100 Prozent Luftfeuchtigkeit und 37°C gelagert. Die Konversionsrate wird in Echtzeit, mit zwei Spektren pro Sekunde während des Polymerisationsprozesses (fünf Minuten für die Dualhärtung und 20 Minuten für die Dunkelhärtung) aufgezeichnet.

2. Literaturübersicht

2.1. Gruppen der Befestigungsmaterialien

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die gängigen Befestigungsmaterialien, die für prothetische Restaurationen verwendet werden. Die Materialien können in sechs Gruppen klassifiziert werden.

2.1.1. Zinkoxydphosphatzement

Dieser Zement wurde 1890 entwickelt und ab 1892 industriell hergestellt. Er besteht hauptsächlich aus Zinkoxyd, mit Beimengungen von Magnesiumoxyd, Wismutoxid und Silika, und Phosphorsäure mit Anteilen von Aluminiumphosphat und Zinkphosphat. Die Aushärtung findet über eine Säure-Base-Reaktion statt [34]. Bei der Abbindereaktion entsteht Wärme. Dieser Zement zeichnet sich durch einfache Handhabung und lange klinische Anwendung aus [35]. Der anfänglich niedrige pH-Wert kann gelegentlich zur Pulpaschädigung und Hypersensibilität der Zähne führen [36]. Allerdings löst sich Zinkoxydphosphatzement im Mundmilieu auf und haftet nicht an der Zahnschmelze [37].

2.1.2. Polycarboxylatzement

Polycarboxylatzement besteht hauptsächlich aus Zinkoxid, Magnesiumoxid und Polycarboxylatsäure. Seine Aushärtung findet über eine Säure-Base-Reaktion statt [34] und seine Druckfestigkeit ist geringer als die von Zinkoxydphosphatzement. Aufgrund der hohen Abbindeschrumpfung wird die Randschlussqualität kritisch betrachtet [38]. Allerdings ist das der erste Zement, der eine Bindung mit dem Kalzium des Zahnes eingehen kann [38]. Die Polycarboxylatzemente gelten als pulpafreundlich, da sie aufgrund der langkettigen Polyacrylsäuren schlecht zu der Pulpa diffundieren können [34].

2.1.3. Glasionomerzement

Hauptbestandteile der Glasionomerzemente sind organische Säuren und Glasfüllkörper (Aminosilikate mit hohem Fluoridgehalt). Schwache organische Säuren (Polyacrylsäure und Weinsäure) lösen beim Anmischen Ionen aus den Glasfüllkörpern heraus. Aus diesen Ionen bildet sich eine Quervernetzung, die zur Stabilisierung des Zementes beiträgt [34]. Ein Vorteil besteht darin, dass nach dem Aushärten Fluoridionen freigesetzt werden [39] und damit der Zahn mineralisiert wird. Glasionomerzemente können eine geringe Haftungskraft auf Zahnschmelz und Restaurationsmaterialien ausüben [34].

2.1.4. Kunststoffverstärkter Glasionomerzement

Durch die Kunststoffanteile im Glasionomerzement sollen die gewünschten Eigenschaften der Befestigungskomposite mit den Vorteilen der Glasionomerzemente (einfache Handhabung und Fluoridfreigabe) kombiniert werden [40]. In der Regel bestehen diese Zemente aus 80 Prozent Glasionomer und 20 Prozent Kunststoff [41]. Dadurch werden sowohl die Haftung als auch die Biegefestigkeit im Vergleich zu Glasionomerzementen erhöht. Die Abbindereaktion ist eine Mischung aus Polymerisation und Säure-Base-Reaktion [42]. Einige der kunststoffverstärkten Glasionomerzemente können vergleichbare Mengen an Fluoridionen freisetzen wie klassische Glasionomerzemente [42]. Diese Zemente sind sehr hydrophil und quellen im Mundmilieu [43]. Obwohl einige der kunststoffverstärkten Glasionomerzemente an Zahnschmelz und Dentin haften können, wird von den meisten Herstellern eine Konditionierung des Zahnes empfohlen [42].

2.1.5. Klassische Befestigungskomposite

Die Befestigungskomposite bestehen aus einer Kunststoffmatrix, die aus Mono-, Di- und Multimetacrylaten zusammengesetzt sind. Als erstes wurde im Jahr 1962 das Monomer Bisphenol-A-(di)-methacrylat (BisGMA) hergestellt. Da einige der

Monomere hohe Viskosität aufweisen (z. B. BisGMA), werden sie mit Monomeren mit niedriger Viskosität (z. B. Triethyleneglycoldimethacrylat TEGMA) gemischt, um verarbeitet werden zu können.

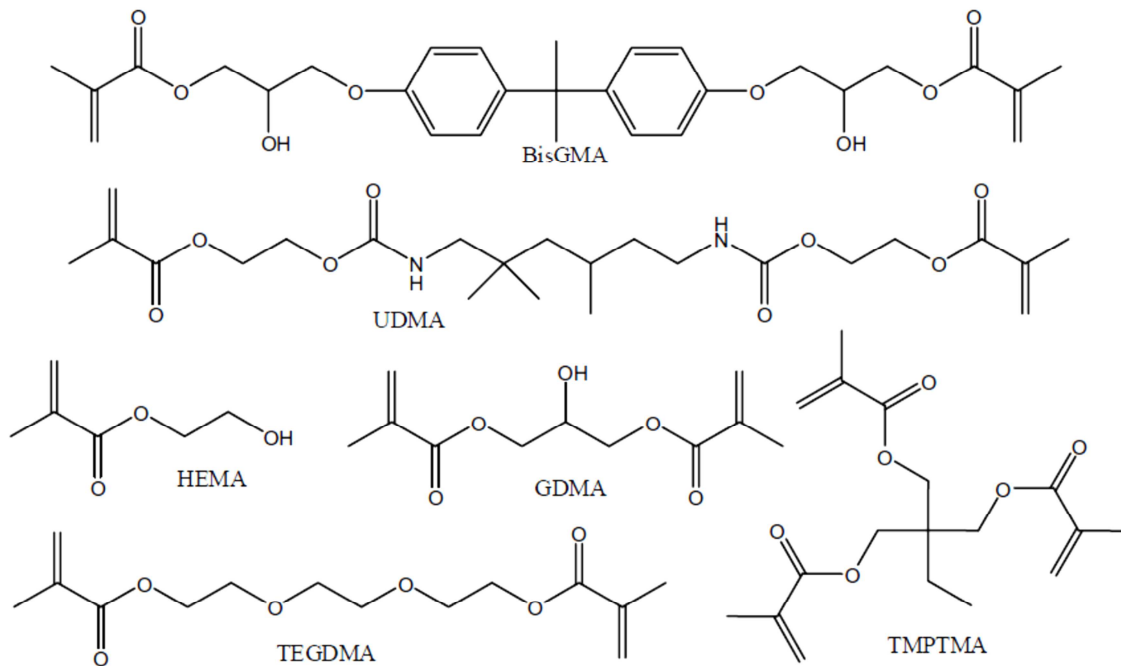


Abbildung 1: Methacrylatmonomere (Quelle Ferracane et al. 2011 [44])

BisGMA: Bisphenol-A-(di)-methacrylat

UDMA: Urethanethyldimethacrylat

HEMA: Hydroxyethylmethacrylat

GPDM: Glycerolphosphatedimethacrylat

TEGMA: Triethyleneglycoldimethacrylat

TMPTMA: Trimethylolpropantriacrylat

Der Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit dieser Kunststoffe sind allen vorher genannten Zementen überlegen [27, 37, 45]. Um die Polymerisationsschrumpfung zu reduzieren und höhere Abrasions- und Druckfestigkeitswerte zu erzielen, werden der Matrix anorganische Füllkörper wie Quarze und Gläser hinzugefügt. Die Polymerisation dieser Kunststoffe wird durch Ketone oder Campherchinone initiiert,

wenn die Härtung mit Licht ausgeführt wird. Die rein chemische Aushärtung (Dunkelhärtung) findet durch die Amine-Peroxyd-Reaktion statt [44]. Vor dem Auftragen des Befestigungskunststoffes muss der Zahn in mehreren getrennten Schritten konditioniert werden. Dazu gehören üblicherweise die Ätzung und das Absprühen der Säure, die Applikation eines hydrophilen Monomers und die Infiltration eines hydrophoben Monomers in die konditionierten Areale des Zahnes [25].

Anschließend kann die Applikation des Kunststoffes erfolgen. Bei diesem Vorgehen wird die Schmierschicht des Zahnes vollständig entfernt [46].

2.1.6. Befestigungskomposite mit selbstätzendem Primer

In der Folge entwickelten sich Systeme, die selbstätzende Primer verwendeten. Um den Zahn zu konditionieren, muss vor dem Aufbringen des Kunststoffes lediglich der saure Primer und anschließend der Kunststoff auf den Zahn aufgebracht werden [47].

2.1.7. Selbstätzende Befestigungskomposite

2002 kam mit dem Befestigungskunststoff RelyX Unicem das erste selbstätzende Befestigungskomposit auf den Markt. Bei diesen Kunststoffen muss lediglich das Material auf die Restauration appliziert werden, ohne den Zahn vorher zu konditionieren. Die Härtung erfolgt entweder durch Lichthärtung oder rein chemisch durch das Anmischen [25]. Die Abbindereaktion erfolgt überwiegend über eine radikalische Polymerisation. Die multifunktionellen Methacrylate (mit z. B. Carbonsäure-, Phosphorsäuregruppen) reagieren mit den basischen Anteilen der Füllkörper und der Zahnschmelze. Dadurch findet sowohl die Konditionierung des Zahnes als auch ein Teil der Aushärtung des Kunststoffes statt [44].

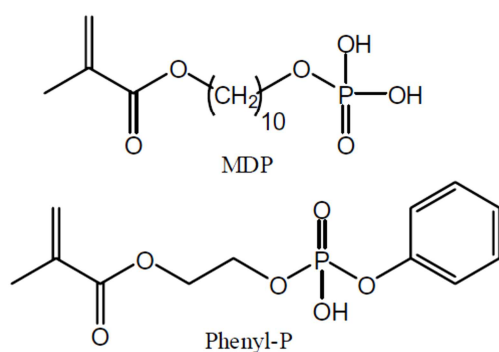


Abbildung 2: Multifunktionelle Monomere mit Phosphorsäuregruppen
(Quelle Ferracane et al. 2011 [44])

MDP: 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat

Penta-P: Dipentaerythritolpentamethacryloylmonophosphat

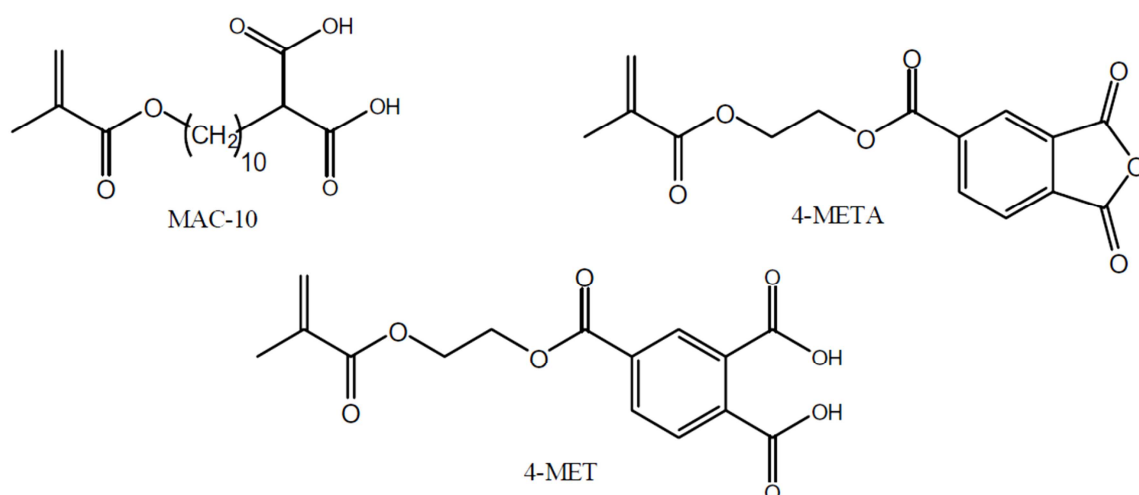


Abbildung 3: Multifunktionelle Monomere mit Carbonsäuregruppen (Quelle: Ferracane et al. 2011 [44])

4-Meta: 4-Methacryloyloxyethyltrimellitsäureanhydrid

MAC-10: 10-Methacryloyloxydecylmalonsäure

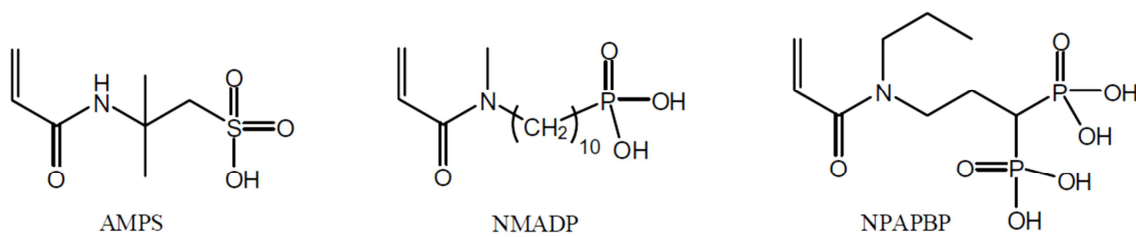


Abbildung 4: Multifunktionelle Monomere mit Carbonsäuregruppen

(Quelle: Ferracane et al. 2011 [44])

AMPS: 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propansulfonsäure

NMADP: 10-N-Methylacrylamidodecylphosphonsäure

NPAPBP: 3-(N-Propylacrylamid) Propylidenebisphosphonsäure

Aufgrund des anfänglich niedrigen pH-Wertes können das Dentin und der Zahnschmelz gleichzeitig demineralisiert und infiltriert werden. Die multifunktionellen Methacrylate reagieren auch mit dem Hydroxylapatit des Zahnes. Die selbstätzenden Befestigungskomposite können somit an Zahnschmelz, Dentin und dem Hydroxylapatit des Zahnes haften. Im weiteren Verlauf der Reaktion findet eine Neutralisierung statt. Die Schmierschicht wird belassen und infiltriert, wodurch sie stabilisiert wird und dadurch Haftung erzielt wird. Diese Art von Kunststoffen ist somit einfach zu applizieren, wenig techniksensibel und in der praktischen Anwendung wenig fehleranfällig [25, 44, 47, 48]. Durch den Vormarsch der metallfreien prothetischen Restaurationen nimmt die Bedeutung der adhäsiven Befestigungskomposite zu. Auch unter klinischen Bedingungen haben sich die selbstätzenden Befestigungskomposite gut bewährt und erfreuen sich immer größerer Beliebtheit [49-51].

2.2. Mechanische Eigenschaften

Die Studie von Piwowarczyk et al. [52] bietet eine umfassende Übersicht über die mechanischen Eigenschaften der Befestigungszemente, angefangen von Zinkphosphatzement bis zu den selbstätzenden Befestigungskompositen. Die Biege- und Druckfestigkeit des selbstätzenden Befestigungskomposites (RelyX Unicem,

3M Espe) ist geringfügig schwächer als die der konventionellen Befestigungskomposite, aber im Vergleich zu konventionellen Zementen (Zinkphosphatzement, Glasionomerzement, kunststoffmodifizierter Glasionomerzement) diesen deutlich überlegen [45, 52]. Dies bestätigten auch Untersuchungen im Wurzelkanal [28]. Auf jeden Fall ist die Biegefestigkeit der selbstätzenden Befestigungskomposite höher als die aller anderen Zemente, mit Ausnahme der konventionellen Befestigungskomposite [45, 52]. Generell zeigt sich, dass alle Befestigungskomposite (konventionelle und selbstätzende) bessere mechanische Eigenschaften (Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul) erzielen, wenn sie mit Licht ausgehärtet werden [45, 53]. Im Vergleich mit den konventionellen Befestigungskompositen erreichen die selbstätzenden Befestigungskomposite vergleichbare bis geringfügig schlechtere Werte beim Elastizitätsmodul [45]. Das Härten mit einer Polymerisationslampe wirkt sich auch positiv auf die Vickershärte [53, 54], die Biegefestigkeit und die diametrale Zugfestigkeit aus [28]. Leider erhöht sich bei den Befestigungskompositen dabei auch die Tendenz zum Spröbruch [28]. Die Sensibilität der selbstätzenden Befestigungskomposite gegenüber der Polymerisation mit der Lampe bzw. mit reduziertem oder gar keinem Licht zeigt sich auch darin, dass die selbstätzenden Befestigungskunststoffe bei der Dunkelhärtung vergleichsweise geringe Mikrohärtewerte aufweisen [53, 55]. Die selbstätzenden Befestigungskomposite reagieren jedoch je nach Hersteller unterschiedlich. Das selbstätzende Befestigungskomposit (max-cem Elite, Kerr), der relativ unempfindlich gegenüber der Härtung mit bzw. ohne Polymerisationslampe ist, zeigt sowohl nach 20 Sekunden als auch nach 40 Sekunden Lichtaktivierung ähnliche Mikrohärtewerte. Diese Mikrohärtewerte sind im Vergleich zu anderen selbstätzenden Befestigungskompositen aber relativ gering [55]. Anzumerken ist zudem, dass die Biegefestigkeit der selbstätzenden Befestigungskomposite mit der Alterung abnimmt [27, 52]. Bei der Lagerung in Wasser reduziert sich auch die Knoop Härte der konventionellen Befestigungskomposite; im Gegensatz dazu steigerte sie sich bei dem selbstätzenden Befestigungskomposit (RelyX Unicem, 3M Espe). Nach drei Monaten Lagerung in Wasser erzielt derselbe selbstätzende Befestigungskunststoff höhere Knoop Härtewerte als die konventionellen Befestigungskunststoffe [56]. Wenn konventionelle Kompositzemente und ein selbstätzendes Befestigungskomposit in Alkohol gelagert werden,

nimmt deren Knoophärte ab. Die geringste Empfindlichkeit gegenüber diesem Effekt zeigt das selbstätzende Befestigungskomposit (RelyX Unicem, 3M Espe) [56]. Die unvollständige Neutralisation der sauren Monomere beeinflusst die mechanischen Eigenschaften der selbstätzenden Befestigungskomposite negativ, indem die Initiatoren gehemmt werden [57].

Die Werte der selbstätzenden Befestigungskunststoffe beim Kriechen sind schlechter als die konventioneller Komposite. Dennoch sind sie mit Glasionomerkementen, fließfähigen Kompositen oder Adhäsiven vergleichbar [37].

Zudem zeigt sich, dass Befestigungskomposite, die in Kapseln angeboten werden, gegenüber den Automix-Varianten einen höheren Anteil von Porositäten aufweisen. [57].

Zusammenfassend legen Ferracane et al. [44] dar, dass die selbstätzenden Befestigungskomposite, im Vergleich zu konventionellen Befestigungskompositen, ähnlich gute mechanische Eigenschaften besitzen. In der gerade erwähnten Literaturübersicht wurden die chemischen Aspekte, die Eigenschaften und die klinische Anwendbarkeit von 14 Zementen (davon 7 selbstätzende Befestigungskomposite) miteinander verglichen.

2.3. Haftung am Zahn

Die selbstätzenden Befestigungskomposite können im klassischen Sinn keine Haftung mit der Zahnschubstanz eingehen. Trotzdem belegen die nachfolgenden Literaturstellen, dass eine Bindung mit dem Zahn entsteht.

Generell lässt sich feststellen, dass die Haftkraft aller gängigen Befestigungskomposite durch Ultraschall-Einsetztechnik erhöht wird [9].

Die selbstätzenden Befestigungskomposite weisen teilweise ähnliche oder sogar bessere Haftung am Dentin auf als konventionelle Befestigungskomposite [18, 58, 59]. In einigen Studien werden den selbstätzenden Befestigungskompositen geringere Haftwerte attestiert [16, 18, 60-63].

Am Schmelz ist die Haftung der selbstätzenden Befestigungskomposite deutlich geringer als die der konventionellen [2, 4, 16, 18]. Zurückzuführen ist diese negative Eigenschaft darauf, dass die selbstätzenden Befestigungskomposite nur oberflächlich mit dem Zahnschmelz reagieren können [63]. Dieses Defizit lässt sich durch eine selektive Schmelzätzung mit Phosphorsäure [2, 20, 64] oder durch Verwendung von Adhäsiven (G-Bond, GC) mit vorherigem Anätzen ausgleichen [24].

Auch am Dentin kann die Haftung der selbstätzenden Befestigungskomposite erhöht werden. Die Haftungssteigerung des selbstätzenden Befestigungskunststoffes (RelyX Unicem, 3M Espe) wird durch Vorbehandlung mit Polyacrylsäure oder mit einem selbstätzenden Adhäsiv (Promp L-Pop, 3M Espe) erreicht [4, 65]. Bei dem selbstätzenden Befestigungskomposit (G-CEM, GC) kann der gleiche Effekt erreicht werden, wenn das Dentin mit Polyacrylsäure und Glutaraldehyd vorbehandelt wird [65].

Durch Lichtpolymerisation lässt sich sowohl die Haftkraft (an Dentin und Schmelz) der selbstätzenden Befestigungskomposite als auch der konventionellen Befestigungskomposite erhöhen [10]. Jedoch liegen große Unterschiede zwischen den Haftwerten der verschiedenen selbstätzenden Befestigungskomposite vor [18].

Die Scherfestigkeitswerte der selbstätzenden Befestigungskomposite steigen, wenn die Kunststoffe lichtgehärtet werden [66]. Es besteht eine Korrelation zwischen der Fläche des Dentins, die von dem selbstätzenden Befestigungskomposit gut benetzt ist (keine Blasen und kein Spalt zwischen Dentin und selbstätzendem Befestigungskomposit), und der Haftfestigkeit [5].

Mazzitelli et al. [12] untersuchten die Haftfestigkeit von Befestigungskunststoffen am Dentin anhand zweier Messreihen. Bei einer Messreihe wurde in das Pulpencavum Wasser mit Druck eingebracht (15 cm Wassersäule), bei der anderen drucklos. Die Haftfestigkeit der Kunststoffe sank bei erhöhtem Pulpadruck. Jedoch stieg bei dem selbstätzenden Befestigungskomposit (RelyX Unicem, 3M Espe) die Haftfestigkeit. Diese Steigerung wird von den Autoren durch Optimierung der Säure-Base-Reaktion in Anwesenheit von Wasser erklärt [12].

Deutliche Unterschiede werden festgestellt, wenn die Kunststoffe bei verschiedenen Temperaturen vor der Anwendung temperiert werden und die Haftfestigkeit an

Dentin getestet wird. Bei 4 °C sinkt die Haftfestigkeit des selbstätzenden Befestigungskomposites und des konventionellen Befestigungskomposites signifikant im Vergleich zur Haftfestigkeit bei Zimmertemperatur. Bei dem selbstätzenden Befestigungskomposit zeigen sich poröse inhomogene Stellen. Zwischen 24 °C bis 37 °C bleiben die Haftwerte beider konstant und miteinander vergleichbar. Bei 60 °C steigen die Haftwerte des konventionellen Befestigungskomposites an. Die Bildung einer Hybridschicht und „Dentintags“ konnte bei den selbstätzenden Befestigungskompositen bei keiner angewendeten Temperaturhöhe festgestellt werden [67].

Die Haftfestigkeit der selbstätzenden Befestigungskomposite am Dentin lässt auch nach 30 Tagen Lagerung in Wasser nicht nach [62].

Bei der Betrachtung der Scherfestigkeit zeigen sich ähnliche Ergebnisse. So haben die konventionellen Befestigungskomposite und das selbstätzende Befestigungskomposit (RelyX Unicem, 3M Espe) nach 24 Stunden Lagerung vergleichbare Scherkraftwerte am Dentin [59, 66]. Auch zeigen die selbstätzenden Befestigungskomposite im Vergleich zu konventionellen Befestigungskompositen geringere Empfindlichkeit gegenüber thermischer Ermüdung (1500 Zyklen), gemessen am Dentin. Trotz der Empfindlichkeit gegenüber der thermischen Alterung sind die Werte der konventionellen Befestigungskomposite auch nach der thermischen Ermüdung noch höher als die der selbstätzenden Befestigungskomposite [11]. Erst nach 150 Tagen Lagerung in Wasser und thermischer Ermüdung (37500 Zyklen) zeigt sich bei beiden Befestigungskompositen eine auffällige Abnahme der Scherfestigkeit [10].

Die Scherfestigkeit am Schmelz ist bei den selbstätzenden Befestigungskompositen deutlich geringer als bei den konventionellen Befestigungskompositen nach 24 Stunden und nach thermischer Ermüdung (6000 Zyklen). Trotz der auffällig schlechten Scherfestigkeitswerte des selbstätzenden Befestigungskomposites (RelyX Unicem, 3M Espe) am Schmelz waren die Werte immer noch deutlich höher als die der Glasionomerezemente [59].

Auch an ungünstig präparierten Zähnen (Präparationswinkel größer 30°, Stumpfhöhe 3 - 5 mm) wird eine noch ausreichende Haftkraft der selbstätzenden Befestigungskomposite erzielt [68].

Beim Befestigen von Glasfaserstiften in endodontisch versorgten Zähnen haben die selbstätzenden Befestigungskomposite deutlich größere Haftung in einem Abzugstest am Dentin der Wurzel [69, 70] bzw. ähnlich gute Haftung [31, 71] im Vergleich zu den konventionellen Befestigungskompositen erwiesen.

Auch die Haftfestigkeit der Stiftaufbauten beim Abzugstest ist bei den selbstätzenden Befestigungskompositen höher als bei den konventionellen Befestigungskompositen [72-74]. Als mögliche Ursache wird von den Autoren die größere Toleranz der selbstätzenden Befestigungskomposite gegenüber Feuchtigkeit angegeben [75]. Es zeigte sich auch, dass bei allen konventionellen Befestigungskompositen die Haftfestigkeit im mittleren und im unteren Drittel des Kanales signifikant abnimmt. Die einzige Ausnahme stellt RelyX Unicem dar. Bei diesem fand beim Abzugstest (engl. pushout-test) keine Abnahme der Haftfestigkeit in den unteren Dritteln statt [76].

Zähne, die eine Wurzelfüllung haben und mit Kunststoffinlays versorgt wurden, sind weniger fraktur anfällig, wenn diese mit konventionellen Befestigungskompositen eingesetzt werden statt mit selbstätzenden Befestigungskompositen [77].

Abschließend betrachtet ist die Haftung der selbstätzenden Befestigungskomposite am Dentin vergleichbar mit der Haftung von konventionellen Befestigungskompositen; am Schmelz sind die konventionellen Befestigungskomposite jedoch überlegen [44].

2.4. Monomer Umsatzrate

In einem metacrylatbasierten System gibt der Konversionsgrad an, wie viele der Kohlenstoffdoppelbindungen eine Bindung mit einem anderen Monomer eingegangen sind. Insofern zeigen sie auf, wie viele seiner potentiell möglichen Bindungen das Befestigungskomposit ausgeschöpft hat.

Je höher der Konversionsgrad der Kunststoffe ist, desto besser sind deren mechanische Eigenschaften (z. B. Vickershärte) [78].

Obwohl die selbstätzenden Befestigungskomposite dual gehärtet werden können (chemische Härtung und Lichthärtung möglich), zeigt sich, dass bei einer Dunkel-

härtung allein die selbstätzenden Befestigungskomposite signifikant geringere Konversionsgrade aufweisen [53, 79, 80]. Auch wenn die Befestigungskunststoffe lichtgehärtet werden, ist damit die Polymerisation noch nicht abgeschlossen. Der Konversionsgrad steigt trotzdem weiter an, sowohl bei den selbstätzenden Befestigungskompositen als auch bei den konventionellen Befestigungskompositen. Dies zeigt sich in erhöhten Monomer Umsatzraten nach einer Dauer von 15 Minuten [81].

Wenn die sauren Monomere der selbstätzenden Befestigungskomposite nicht ausreichend mit dem Hydroxylapatit des Zahnes reagieren können, kommt es zu einer unvollständigen Neutralisation im Kunststoff. Der daraus resultierende niedrigere pH-Wert der Befestigungskunststoffe führt zu einer Behinderung des Kampferchinon-Initiators und des Amine-Peroxid-Initiators. Dies äußert sich in niedrigen Konversionsraten [57].

Durch Steigerung der Temperatur kann der Konversionsgrad der selbstätzenden Befestigungskomposite erhöht werden. Allerdings sinkt der Konversionsgrad, wenn die Kunststoffe mit weniger Licht (z. B. wenn der Befestigungskunststoff mit Keramikscheiben abgedeckt wird) polymerisiert werden [82].

Bei eingeschränkter Lichtzufuhr (z. B. dunkle Farbe der Restauration) kann eine Verlängerung der Belichtungszeit mit der Polymerisationslampe eine Erhöhung des Konversionsgrades bewirken [83].

2.5. Randspaltbildung

Der Randspalt ist eine technisch unvermeidliche Ungenauigkeit zwischen Zahn und Rekonstruktion. Der klinische Erfolg einer Krone wird wesentlich davon bestimmt, wie gut die Befestigungsmaterialien den Randspalt abdichten [44].

Bei der Messung der Qualität von Randspalten mit dem Silbernitratpenetrationstest nach thermischer Ermüdung (2000 Zyklen) am Dentin gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen den selbstätzenden Befestigungskompositen und den konventionellen Befestigungskompositen [84].

Die zusätzliche Vorbehandlung des Dentins mit Phosphorsäure und unterschiedlichen Haftvermittlern führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Dichtigkeit [84]. Am Schmelz sind die selbstätzenden Befestigungskomposite undichter als die konventionellen Befestigungskomposite [84]. Die Konditionierung des Zahnschmelzes mit Phosphorsäure und Haftvermittler führt zu einer Verbesserung bei den selbstätzenden Befestigungskompositen. Die konventionellen Befestigungskomposite sind aber, trotz der Konditionierung des Zahnschmelzes vor der Anwendung der selbstätzenden Befestigungskomposite, den selbstätzenden Befestigungskompositen überlegen [84].

Auch am Glaskeramikinlay (Farbpenetrationstest nach 6000 Zyklen thermischer Ermüdung) ist das konventionelle Befestigungskomposit (Panavia F 2.0, Kuraray) den selbstätzenden Befestigungskompositen (maxcem, Kerr; Multilink Sprint, Ivoclar Vivadent; RelyX Unicem Clicker, 3M Espe) überlegen. Jedoch zeigt eines der selbstätzenden Befestigungskomposite (RelyX Unicem, 3M Espe) ähnlich gute Werte. Zwei weitere getestete selbstätzende Befestigungskomposite konnten nicht den Standard des konventionellen Befestigungskomposites (Panavia F, Kuraray) halten. Das selbstätzende Befestigungskomposit (max cem, Kerr) zeigte Undichtigkeiten am Dentin und das selbstätzende Befestigungskomposit (Multilink Sprint, Ivoclar Vivadent) am Zahnschmelz [85].

Bei der Messung der Dichtigkeit der Randspalte unter Goldkronen (vier Wochen Lagerung in Wasser und thermischer Ermüdung (5000 Zyklen)) zeigt sich, dass das selbstätzende Befestigungskomposit (RelyX Unicem, 3M Espe) und das konventionelle Befestigungskomposit (Panavia F, Kuraray) im Vergleich zu anderen Zementen (Zinkphosphatzement, Glasionomerzement, kunststoffverstärkter Glasionomerzement) den größten Randspalt aufweisen. Allerdings zeigt der selbstätzende Befestigungskunststoff auch die geringsten Randundichtigkeiten im Silberpenetrationstest [86].

Die konventionellen Befestigungskomposite (Calibra, Dentsply; Variolink II, Ivoclar Vivadent; Multilink, Ivoclar Vivadent; Panavia F 2.0, Kuraray) weisen eine höhere Anzahl spaltfreier Ränder an schmelzbegrenzten Kavitäten auf (IPS Empressinlays, Ivoclar Vivadent; 100000 Zyklen mechanische Belastung und 2500 Zyklen thermischer Ermüdung). An dentinbegrenzten Kavitäten konnte jedoch eines der

beiden selbstätzenden Befestigungskomposite (RelyX Unicem, 3M Espe) vergleichbare Werte erzielen [87].

Beim Vergleich zwischen einem selbstätzenden Befestigungskomposit (RelyX, 3M Espe; Multilink, Ivoclar Vivadent), einem konventionellen Befestigungskomposit (Variolink, Ivoclar Vivadent) und einem Glasionomerzement (Ketac cem, 3M Espe) zeigen Mörmann et al. [88], dass das selbstätzende Befestigungskomposit sowohl an der Zement-Dentin-Grenze als auch zwischen Zement und Krone eine signifikant bessere Randspaltintegrität aufweist.

Das selbstätzende Befestigungskomposit (RelyX Unicem, 3M Espe) und das konventionelle Befestigungskomposit (Variolink II, Ivoclar Vivadent) erzielen klinisch ähnliche Werte beim Einsetzen von Glaskeramikinlays (Kontrollzeitraum bis 2 Jahre) [89].

Die selbstätzenden Befestigungskomposite (Bifix SE, Voco; Clearfil SA, Kuraray; Smart-cem 2, Dentsply; G-CEM, GC und max-cem Elite, Kerr) haben vergleichbar gute Abriebwerte bei dem Zahnputztest (20000 Zyklen toothbrushmachine Willytec GmbH, Germany). Bei dem ACTA Test (400000 Zyklen) zeigen sie größere Substanzverluste als konventionelle Befestigungskomposite (AllCem, Dentscare LTDA; Variolink II, Ivoclar Vivadent) und das fließfähige Komposit (Grandio Flow, Voco). Die Autoren erklären den größeren Substanzverlust mit dem stärkeren Anpressdruck beim ACTA Test [90].

2.6. Schrumpfung

Komposite und auch Befestigungskomposite unterliegen während der Polymerisation einer volumetrischen Schrumpfung. Der Grund dafür ist, dass der Abstand der Monomermoleküle vor der Polymerisation größer ist als der Abstand der Monomermoleküle nach der Polymerisation [91].

Die volumetrische Schrumpfung der selbstätzenden Befestigungskomposite ist stark beeinflusst von der Art der Aushärtung (chemisch bzw. lichtgehärtet) und dem Anteil der Füllkörper. Je mehr Füllkörper in der Kunststoffmischung sind und

je weniger Licht zur Aushärtung verwendet wird, desto geringer ist die volumetrische Schrumpfung [92, 93]. Auch die Temperatur der Befestigungskunststoffe nimmt entscheidenden Einfluss auf diesen Vorgang. Lediglich das selbstätzende Befestigungskomposit (RelyX Unicem, 3M Espe) bildet dazu eine Ausnahme [93]. Es weist in der Studie von Kitzmüller et al. [93] die geringsten volumetrischen Schrumpfungswerte auf. Die Verfasser führen diesen Umstand insbesondere darauf zurück, dass dieser Kunststoff als einziges selbstätzendes Befestigungskomposit in dieser Untersuchung Silikafüller beinhaltet. Füllkörper im Allgemeinen, aber besonders Silikafüller sind bekannt dafür, dass sie die volumetrische Schrumpfung minimieren [92, 94, 95].

Die Werte der volumetrischen Schrumpfung steigen, wenn die selbstätzenden Befestigungskomposite dual gehärtet werden [66, 92]. Auch der Schrumpfstress ist höher, wenn die Kunststoffe chemisch und mit Licht ausgehärtet werden [92, 96]. Durch das frühere Erreichen des Gelpunktes beim Dualhärten kann der Schrumpfstress nicht mehr so gut ausgeglichen werden, wie das bei der chemischen Härtung der Fall ist [97]. In der Studie von Silikas et al. und in der Studie von Frassetto et al. [96, 98] zeigt sich, dass selbstätzende Befestigungskomposite bei chemischer Härtung geringeren Schrumpfstress entwickeln aufgrund langsamerer Reaktionsgeschwindigkeit und einer geringeren Anzahl von freien Radikalen im Material.

Im Wurzelkanal, bei der Befestigung von Stiften, führt ein höherer Füllkörpergehalt zu höherem Schrumpfstress, geringerer Haftung und zu geringerer Dichtigkeit zwischen den Grenzflächen [99].

Es besteht eine direkte Korrelation zwischen Vickershärte und Kontraktionsstress [96].

In Bezug auf die volumetrische Schrumpfung gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen den selbstätzenden und den konventionellen Befestigungskompositen [92, 93]. Der Schrumpfstress hingegen ist bei den selbstätzenden Befestigungskompositen geringer als bei den konventionellen [96].

2.7. Biokompatibilität

Ungebundene Bestandteile dentaler Komposite (freigesetzte Monomere und Additive), die sich in wässriger Lösung aus den Materialien lösen, können sich negativ auf den menschlichen Organismus auswirken. Stoffe wie Triethyleneglycoldimethacrylat und 2-Hydroxiethylmetacrylat sind zytotoxisch und genotoxisch [100]. Die folgenden Studien zeigen, wie sich das Einbringen selbstätzender Befestigungskomposite in der Mundhöhle auf menschliches Gewebe auswirken kann. Die Untersuchungen zur Toxizität werden überwiegend an Zellkulturen vorgenommen.

Je höher der Polymerisationsgrad der Komposite ist, desto geringer ist der Anteil der Bestandteile, die aus dem ausgehärteten Material gelöst werden können [101, 102]. Ülker kann einen zytotoxischen Effekt an humanen und bovinen Zellen, verursacht von Befestigungskompositen, eindeutig nachweisen [103].

Der selbstätzende Kunststoff (RelyX Unicem, 3M Espe) hatte in der Studie von Mendonça et al. [104], im Vergleich mit anderen Befestigungskunststoffarten und Calciumhydroxid, den geringsten Effekt auf Odontoblastenzellen.

Die toxische Reaktion von Befestigungskompositen auf Fibroblastenzellen lässt sich signifikant abschwächen, wenn die Kunststoffe lichtpolymerisiert werden. Dennoch zeigen alle handelsüblichen Kunststoffe deutliche toxische Reaktionen [105].

Dieselbe negative Auswirkung wird auch bei einem selbstätzenden Befestigungskomposit, das mit unterschiedlichen Polymerisationsarten (Halogenpolymerisationslampe, LED-Polymerisationslampe, rein chemische Härtung) ausgehärtet worden ist, beobachtet. Die Prüfkörper, die mit der LED-Polymerisationslampe ausgehärtet worden sind, haben die geringste negative Auswirkung auf die Zellkulturen [106].

Bei der Untersuchung an Fibroblasten zeigt sich, dass die toxische Wirkung der meisten Befestigungskomposite nach 40 Sekunden (regulär sind es 20 Sekunden) Lichthärtung am geringsten ist. Lediglich die Kunststoffe, die nach 20 Sekunden Lichtpolymerisation schon geringe Toxizität aufwiesen (z. B. RelyX Unicem), konnten keine Verbesserung mehr mit längeren Polymerisationszeiten erzielen [107].

Auch bei der Untersuchung von humanem und bovinem Pulpagewebe stellt sich heraus, dass die Befestigungskomposite unterschiedlich stark toxisch wirken. Es konnte jedoch kein Unterschied zwischen den Kunststoffarten ermittelt werden. Die Autoren vermuten, dass durch die Kunststoffe der Dentin-Pulpa-Komplex, besonders bei tiefen Kavitäten, beeinflusst werden könnte [103].

Zytotoxisches Potential von selbstätzenden Befestigungskompositen und konventionellen Befestigungskompositen am Pulpagewebe entsteht auch, wenn es durch eine Dentinbarriere (500 µm) geschützt wird. Zusätzlich wurde festgestellt, dass einige der Inhaltsstoffe der Kunststoffe den Metabolismus der Zellkulturen beeinflussen können [108].

Sowohl konventionelle Befestigungskomposite als auch selbstätzende Befestigungskomposite hindern das Zellwachstum der Pulpazellen von Ratten und menschlichen Lungenfibroblasten. Das Ausmaß der Behinderung war material- und zeitabhängig [109].

Beim Vergleich eines selbstätzenden (RelyX Unicem, 3M Espe) und eines konventionellen Befestigungskomposits (Variolink II, Ivoclar Vivadent) in vivo zeigt sich bei beiden Befestigungskunststoffen eine leichte, entzündliche Reaktion der Pulpa, welche bei dem selbstätzenden Befestigungskomposit moderater war. Als Ursache geben die Autoren die lediglich oberflächliche Interaktion der selbstätzenden Befestigungskomposite an. Es wurden menschliche Prämolaren mit Klasse V Kunststoffinlays versorgt. Die Zähne wurden entweder nach sieben oder nach 60 Tagen entfernt und untersucht. Bei beiden Befestigungskunststoffen kam es nach 60 Tagen zu einer Abschwächung der Gewebereaktion [110].

2.8. Chemische Aspekte

Das Bemerkenswerte an den selbstätzenden Befestigungskompositen sind die stark ätzenden Gruppen der Monomere. Durch Dihydrogenphosphat-, Phosphorsäure-, oder Carboxylsäuregruppen haben die Befestigungskomposite die Fähigkeit, die Zahnschmelze zu konditionieren [48]. Zusätzlich können die selbstätzenden Befestigungskomposite an das Calcium im Hydroxylapatit des

Zahnes binden [7, 44, 57]. Die sauren Monomere können sowohl die Füllkörper (ähnlich wie bei den Glasionomern) als auch die Zahnschmelze auflösen. Dadurch wird die Haftung der Kunststoffmatrix an den Füllkörpern und der Zahnschmelze ermöglicht [44]. Dabei muss die Menge der sauren Gruppen gut abgewogen sein, um den richtigen Grad der Hydrophilie zu erreichen. Es muss genügend Wasser im Befestigungskunststoff sein, um die Zahnschmelze zu befeuchten, aber nicht so viel, dass der Kunststoff zu quellen beginnt [44].

In der chemischen Zusammensetzung können Al-Si-Na-Gläser, Fluorid und Calciumhydroxid gefunden werden [7]. Da die selbstätzenden Befestigungskomposite die Füllkörper auflösen können, lässt sich die Fluoridfreisetzung der Befestigungskomposite erklären. Die Aushärtungsart (Lichthärtung oder Dunkelhärtung) nimmt keinen Einfluss auf die Fluoridfreisetzung der selbstätzenden Befestigungskomposite, wenn sie im Wasser gelagert werden [81]. Die konventionellen Befestigungskomposite zeigten eine höhere Fluoridfreisetzung in Wasser als die selbstätzenden Befestigungskomposite [81]. Die Fluoridfreisetzung unterliegt einem Auslaugungsprozess. Sie lässt mit der Zeit immer stärker nach [81]. Die Befestigungskunststoffe, die als Automix-Variante auf dem Markt sind, neutralisieren die sauren Monomere besser als die übrigen selbstätzenden Befestigungskomposite [57].

Einige der selbstätzenden Befestigungskomposite enthalten Calciumhydroxid [44]. Der pH-Wert der Befestigungskunststoffe kann durch eine Konzentration von 2 und 4 Prozent Calciumhydroxid innerhalb von 24 Stunden neutralisiert werden. Wenn 4 Prozent Calciumhydroxid in einem Befestigungskunststoff enthalten ist, werden auch die Biegefestigkeit, der Konversionsgrad und die Haftung am Dentin negativ beeinflusst [111].

In der Regel enthalten die selbstätzenden Befestigungskomposite zwei Initiatorsysteme:

das Amin-Dibenzoylperoxid-Initiatorsystem (chemische Härtung) und das Photo-Initiatorsystem (Lichthärtung). Von beiden werden freie Radikale abgegeben, die die Polymerisation im Kunststoff starten. Bei der chemischen Härtung wird das Dibenzoylperoxid durch das tertiäre Amin gespalten. Ein Teil wird zum Benzoat-Anion reduziert. Der zweite Teil startet als Radikal die Polymerisation [112-114].

Photoinitiatoren (z. B. Kampherchinon oder Lucirin) werden durch Belichtung, mit der je nach Photoinitiator spezifischen Wellenlänge, angeregt. Die Polymerisation wird durch die freien Radikale, die dabei entstehen, ausgelöst [114-118].

Selbstätzende Befestigungskomposite sind nicht in der Lage, eine Hybridschicht auszubilden. Es können keine „Kunststofftags“ nachgewiesen werden und die Schmierschicht ist nicht vollständig entfernt [81, 119]. Auch die Kalzifizierung im darunterliegenden Dentin erwies sich als geringer im Vergleich zu konventionellen Befestigungskompositen. Zudem kann keine Bildung eines Hybridlayers nachgewiesen werden [2, 119, 120]. De Munck et al. [2] vermuten die Ursache für die geringe Interaktion der selbstätzenden Befestigungskomposite in deren Viskosität. Es konnte trotzdem bewiesen werden, dass selbstätzende Befestigungskomposite ausreichende pH-Werte erreichen, um eine Ätzung an Schmelz und Dentin vornehmen zu können. Drei selbstätzende Befestigungskomposite, die auch in der vorliegenden Studie untersucht werden (G-CEM, GC; max-cem, Kerr; Smart-cem, Dentsply), haben nach 48 Stunden immer noch einen pH-Wert, der unter 4 liegt [121]. Die selbstätzenden Befestigungskomposite gehen eine oberflächliche Interaktion mit der Schmierschicht ein, beziehungsweise die Schmierschicht wird teilweise entfernt [122]. Gelegentlich (öfter bei chemischer Härtung) kommt es zu einer unregelmäßigen Bildung einer echten Interdiffusionszone mit „Kunststofftags“ [123]. Inwieweit die selbstätzenden Komposite die Schmierschicht durchdringen können, hängt von der Aggressivität der multifunktionellen Monomere ab [124]. Es konnte nachgewiesen werden, dass funktionelle Monomere auch eine stabile Bindung mit Hydroxylapatit eingehen [7, 47, 125].

3. Material und Methode

3.1. Mechanische Eigenschaften

In der vorliegenden Studie werden die mikro- und makromechanischen Eigenschaften von acht selbstätzenden dualhärtenden und zwei konventionellen Befestigungskompositen untersucht. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Materialien, die Chargen-Nummern und deren individuelle Charakteristika. Anschließend werden die Messverfahren erklärt, die zur Anwendung kommen.

Tabelle 1: Inhaltsstoffe der Kunststoffe

4-META: 4-Methacryloyloxyethyltrimellitat
Al: Aluminium
B: Bor
Ba: Barium
BIS-GMA: Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat
DM: Dimethacrylat
DPP: Diketopyrrolopyrrol
F: Fluor
Füllk Gew %: Anteil der Füllkörper in Gewichtsprozent
Füllk Vol %: Anteil der Füllkörper in Volumenprozent
GPDM: Glycerolphosphatedimethacrylat
HDDMA: Hexanedioldimethacrylat
HEMA: Hydroxyethylmethacrylat
MDP: Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat
PAE: Phenoxyethylacrylat
Si: Silicium
SiO₂: Siliciumdioxid
TEGMA: Triethyleneglycoldimethacrylat
UDMA : Urethanethylendimethacrylat
YF₃: Yttrium(III) fluoride

| Kunststoff | Hersteller | Typ | LOT | Inhaltsstoffe | Füllkörper | Füllk Vol % | Füllk Gew % | Farbe |
|-------------------|------------------|---|---------|---|--|-------------------|-------------------|--------|
| Dentin Build | Komet | konventionelles Befestigungs-komposit | 184974 | Bis-GMA, UD-MA, HDDMA | Ba-B-Al-Si-Glas | 52,0 | 68,0 | A2 |
| RelyX Unicem | 3M Espe | selbstätzendes Befestigungs-komposit | 361930 | PAE, TEGMA, BisGMA | SiO ₂ , Glas | 54,0 | 72,0 | A2 |
| multilink automix | Ivoclar Vivadent | konventionelles Befestigungs-komposit mit selbstätzendem Primer | 615217 | DM, HEMA | Ba-Glas, SiO ₂ , YF ₃ | 40,0 | 68,5 | yellow |
| G-CEM CAPSULE | GC | selbstätzendes Befestigungs-komposit | 812021 | UDMA, PAE, 4-META, DM | F-Al-Si- Glas, SiO ₂ | 56,6 | 71,0 | A2 |
| max-cem Elite | Kerr | selbstätzendes Befestigungs-komposit | 3246565 | GPDM, Comonomere, mono-, di-, tri-functionale Methacrylate-monomere | F-Al-Si- Glas, Ba- Glas, SiO ₂ | 46,0 | 67,0 | yellow |
| G-CEM Automix | GC | selbstätzendes Befestigungs-komposit | 903101 | UDMA, DM, PAE | F-Al-Si- Glas, SiO ₂ | 51,3 | 66,9 | A2 |
| i-Cem | Heraeus | selbstätzendes Befestigungs-komposit | 315077 | Di-, Tri- und multifunktionale Acrylatemonomere | Füllkörper | 41,0 | | A2 |
| Smart-cem 2 | Dentsply | selbstätzendes Befestigungs-komposit | 669016 | UDMA, Urethane modifizierte Bis-GMA, DM, DPP | Ba-B-F-Al-Si-Glass, SiO ₂ | 46,0 | 69,0 | opaque |
| Breeze | Pentron Clinical | selbstätzendes Befestigungs-komposit | 189904 | BIS-GMA, UD-MA, TEGDMA, HEMA, 4-MET | Ba-B-Si- Glas, SiO ₂ , Ca-Al- F- Silikate | 45,0 | 62,0 | A2 |
| Clearfil SA | Kuraray | selbstätzendes Befestigungs-komposit | 13BBA | BIS-GMA, TEGDMA, MDP, DM | Bariumglass, SiO ₂ | 45,0 | 66,0 | A2 |

3.1.1. Universalhärtemessverfahren

Mit dem Universalhärtemessgerät (Fischerscope H100C, Helmut Fischer aus Sindelfingen, Deutschland) ist eine Messung nach DIN 50359-1:1987-10 durchgeführt worden. Das Universalhärtemessgerät besitzt einen Identifier aus Diamant in der Form einer geraden Pyramide mit quadratischer Grundfläche (Winkel $\alpha = 136^\circ$ Vickers-Pyramide), mit dem die Oberfläche untersucht wird. Der Prüfkörper dringt unter kontinuierlicher Steigerung der Prüfkraft von 0.04 mN bis 500 mN in den Kunststoffprüfkörper ein. Dann wird die Prüfkraft für fünf Sekunden konstant gehalten. Gemessen werden die Prüfkraft, die Eindringtiefe, die Prüfkraftzunahme und die Prüfkraftrücknahme. Der Messzyklus des Universalhärtemessgerätes ist in Abbildung 5 dargestellt. Das Universalhärtemessungsverfahren ist ein Prüfverfahren, das für alle Werkstoffe anwendbar ist. Im Gegensatz zum Vickers Härtemessverfahren wird die Härte nicht als Verhältnis der Eindruckoberfläche und der Prüfkraft definiert, sondern direkt über die Eindringtiefe bestimmt. Somit ist die Messung frei von subjektiven Einflüssen, wie z. B. dem optischen Ausmessen der Eindruckdiagonalen bei der klassischen Vickershärtemessung und von Rückstellkräften des Materials. Dadurch können sowohl spröde als auch elastische Materialien untersucht und miteinander verglichen werden. Aus der Prüfkraft und der Oberfläche des Eindruckes kann der Universalhärtewert ermittelt werden [126].

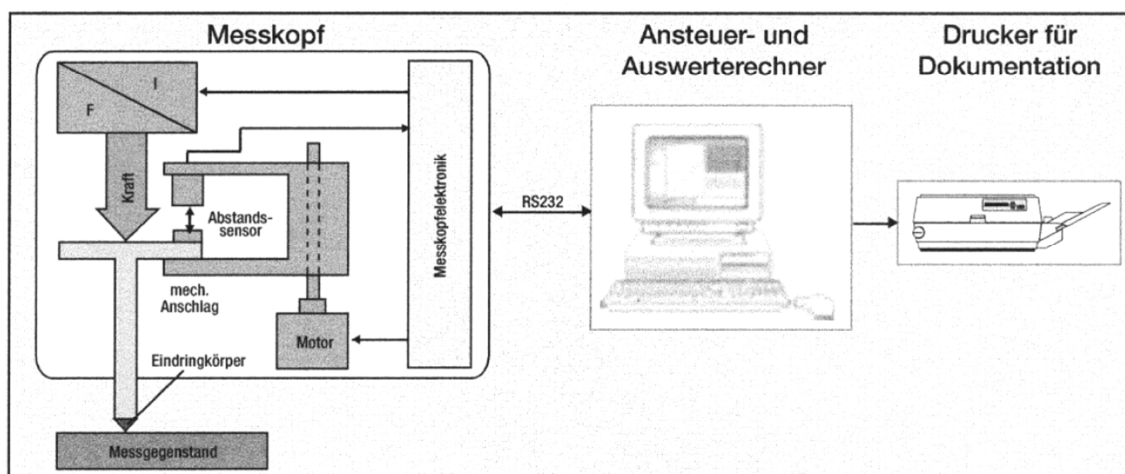


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des Universalhärtemessverfahrens (Quelle www.helmut-fischer.com [126]):

:

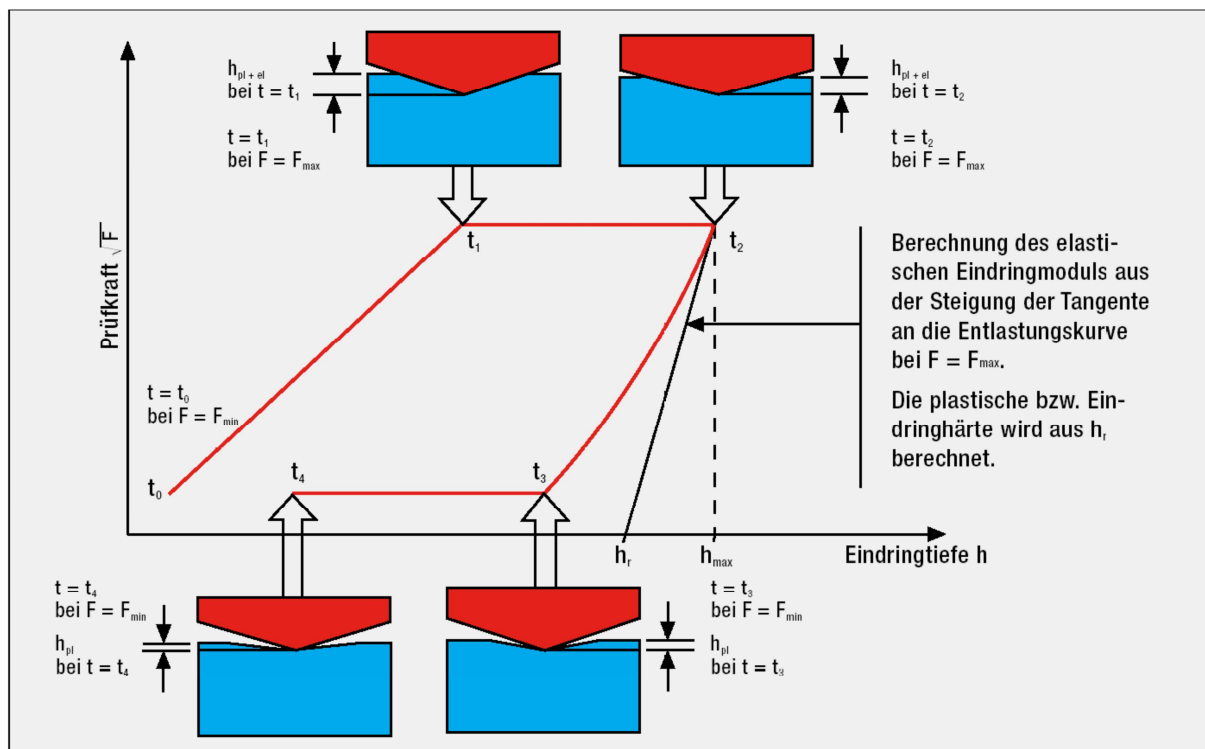


Abbildung 6: Messzyklus des Härteprüfgerätes Fischerscope H100C mit folgenden Zeitabschnitten (Quelle www.helmut-fischer.com [126]):

$t_0 - t_1$: Prüfkraftaufbringung von minimaler bis maximaler Prüfkraft.

Plastische und elastische Verformung ergeben den gesamten Härteeindruck. Nur in diesem Zeitabschnitt erfolgt eine Härteberechnung.

$t_1 - t_2$: Die maximale Prüfkraft wird während einer vorwählbaren Zeitdauer konstant gehalten. Die gemessene Eindringtiefenänderung gibt Aufschluss über das Kriechverhalten des Materials.

$t_2 - t_3$: Rücknahme der Prüfkraft. Aus der Steigung der sich ergebenden Kurve bei F_{\max} wird der „Elastische Eindringmodul“ berechnet.

$t_3 - t_4$: Die minimale Prüfkraft wird konstant gehalten.

Aufgrund der großen Anzahl von Messungen, die der Hersteller mit verschiedenen Materialien durchgeführt hat, kann ein genauer Zusammenhang zwischen Universalhärte und Vickershärte (HV) hergestellt werden, welche von der Software ermittelt wird. Der Eindringmodulus wird aus der Steigung der Tangente an die Entlastungskurve bei Maximalkraft gemessen und ist vergleichbar mit dem Elastizitätsmodul (E). Das Kriechen (C) wird durch die Messung der Veränderung der Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Haltezeit der Prüfkraft ermittelt, während die Maximalkraft fünf Sekunden konstant gehalten wird. Der Wert W_e/W_{tot} ist das Verhältnis der elastischen Arbeit (die beim Eindringen des Diamanten geleistet wird) zu der insgesamt aufgebrauchten Arbeit.

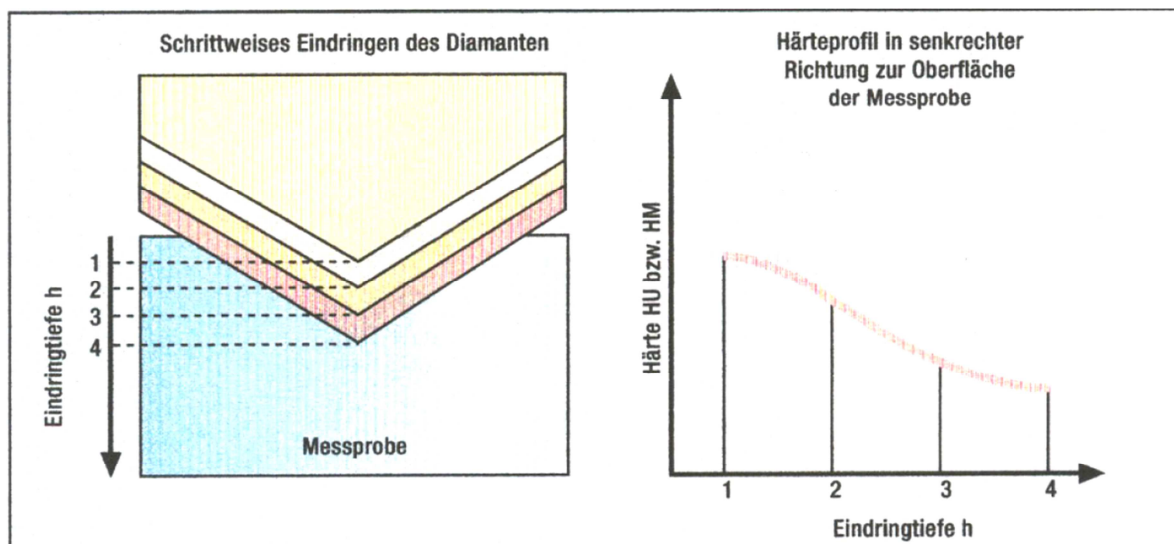


Abbildung 7: Darstellung der Vickerpyramide während des Messvorganges (Quelle www.helmut-fischer.com [126]):

Die Prüfkörper der jeweiligen Kunststoffe werden auf einen Objektträger aufgetragen. Anschließend werden darauf transparente Kunststofffolien gelegt und die Kunststoffe mit einer Glasplatte geglättet, um eine planparallele Oberfläche der Kunststoffe zu erzielen. Die Höhe der Prüfkörper beträgt ca. 200 μm . Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Apparatur können auch dünne Schichten problemlos gemessen werden. Dies ist besonders wichtig, um klinisch relevante Schichtstärken bei der Messung zu testen. Diese Prüfkörper wurden mit der LED-Polymerisationslampe (Elipar Free Light 2, 3M Espe, Seefeld, Deutschland), mit einer Leistung von 1226 mW/cm^2 , ausgehärtet.

Es wurden vier Gruppen hergestellt:

1. Polymerisation 0 mm

Die Kunststoffe werden nur durch eine transparente Kunststoffolie separiert ausgehärtet. Nach der Polymerisation werden die Prüfkörper sofort im Dunklen gelagert.

2. Polymerisation 5 mm

Die Lichthärtung der Prüfkörper erfolgt im Abstand von 5 mm. Die exakte Einhaltung des Abstandes erfolgt durch einen Abstandshalter aus Kunststoff. Nach der Polymerisation werden die Prüfkörper sofort im Dunklen gelagert.

3. Polymerisation 10 mm

Die Lichtpolymerisation der Prüfkörper erfolgt im Abstand von 10 mm. Die exakte Einhaltung des Abstandes erfolgt durch einen Abstandshalter aus Kunststoff. Nach der Polymerisation werden die Prüfkörper sofort im Dunklen gelagert.

4. Chemische Aushärtung

Die Prüfkörper werden sofort nach dem Glätten im Dunklen gelagert.

Vor der Messung werden alle Prüfkörper für eine Woche bei 100 Prozent Luftfeuchtigkeit und 37 °C aufbewahrt. Pro Gruppe werden sechs Prüfkörper hergestellt. Jeder Prüfkörper wird fünfmal gemessen.

3.1.2. Drei-Punkt-Biegeversuch

Für die Messung werden Prüfkörper in Stäbchenform (2 x 2 x 16 mm) hergestellt. In einer Matrize aus Stahl, die oben und unten mit transparenten Matrizenfolien separiert und mit Glasplatten geglättet wird, werden die Stäbchen ausgeformt. Diese Stäbchen werden im Drei-Punkt-Biegeversuch untersucht.

Es werden zwei Gruppen von Stäbchen hergestellt:

1. Lichtpolymerisierte Stäbchen

Die Aushärtung der Prüfkörper erfolgt nach Entfernung der Glasplatten durch die Folien. Um eine vollständige Polymerisation der Stäbchen zu erzielen, werden die Prüfkörper überlappend ausgehärtet (3 x 20 s von beiden Seiten).

2. Chemisch ausgehärtete Stäbchen

Die Prüfkörper werden in die Matrizen in der oben beschriebenen Weise eingebracht und sofort abgedeckt, um jede Lichtzufuhr zu unterbinden.

Nach 20 Minuten sind alle Prüfkörper so weit ausgehärtet, dass sie aus der Matrize entnommen werden können. Bis zur Messung werden die Stäbchen eine Woche bei 100 Prozent Luftfeuchtigkeit und 37 °C gelagert. Die Stäbchen werden mit Schleifpapier der Körnung 1200 (Leco, Michigan, USA) geglättet. Pro Gruppe werden 20 Prüfkörper hergestellt. Mit der Universalprüfmaschine (Zwick Z 2.5, Roell, Ulm, Deutschland) wird die Messung (Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul) in Anlehnung an ISO/DIN 4049:1998 durchgeführt. Der Prüfkörper wird von dem Druckstempel axial belastet, bis eine Vorlastkraft von 1 N erreicht ist. Anschließend wird der Prüfkörper solange mit kontinuierlich ansteigender Kraft belastet, bis der Prüfkörper zerbricht. Die konstante Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0,5 mm/min. Die Biegefestigkeit wird definiert als die Biegespannung bei Bruch.

$$\sigma = \frac{3 F l}{2 b h^2}$$

F = maximale Kraft [N]

l = Distanz zwischen den beiden Stützpunkten [mm] = 16mm

b = Breite des Prüfkörpers [mm]

h = Dicke des Prüfkörpers [mm]

Der E-Modul wird bestimmt aus der Kurve (Belastungskraft als Funktion der Längenänderung) im linearen Bereich.

$$E = \frac{F l^3}{4 \Delta l b h^3}$$

F = maximale Kraft [N]

l = Distanz zwischen den beiden Stützpunkten [mm] = 16mm

b = Breite des Prüfkörpers [mm]

h = Dicke des Prüfkörpers [mm]

Δl = Längenänderung

3.2. Monomer Umsatzrate

Von vielen Autoren wird die Härtemessung als indirekte Methode zur Bestimmung der Konversionsrate bezeichnet [102, 127]. Alternativ dazu kann mittels ATR-Infrarotspektroskopie (englisch: attenuated total reflection, deutsch: abgeschwächte Totalreflexion) direkt die Konversionsrate bestimmt werden. Bei dieser Messung werden die Prüfkörper nicht zerstört [128]. Deshalb wird in der vorliegenden Untersuchung auf diese Weise die Änderung der Kohlenstoff-Doppelbindungen im Befestigungskomposit bestimmt. Die Prüfkörper werden im Sinne der ATR-Spektroskopie gemessen.

Dabei wird ein Infrarotspektrum durch einen ATR-Kristall (Diamant) geleitet. In diesem Kristall findet eine Totalreflexion statt. An der reflektierenden Grenzfläche bilden sich evaneszente Wellen aus. Werden die Prüfkörper in engen Kontakt mit der Grenzfläche gebracht, beeinflussen sie die evaneszenten Wellen. In dem Materialprüfkörper werden die C-C-Doppelbindungen der Moleküle zum Schwingen angeregt. Das führt zur Absorption spezifischer Frequenzbereiche, was zu Ausschlägen im gemessenen Spektrum führt. Da die Frequenzen für die jeweiligen funktionellen Gruppen charakteristisch sind, können somit die jeweiligen Moleküle identifiziert werden. Zur Auswertung wird die Höhe des Peaks der Metacrylatdoppelbindungen (bei 1634 cm^{-1}) vor der Aushärtung mit der Höhe des Peaks zum Ende der Mes-

sung verglichen. Als Referenzwert (interner Standard) wird der Peak der Doppelbindungen der Aromate (bei 1608 cm^{-1}) gemessen.

$$\text{KR \%} = \left[1 - \frac{(\text{1634cm}^{-1} / \text{1608cm}^{-1}) \text{ Peakhöhe nach Aushärtung}}{(\text{1634cm}^{-1} / \text{1608cm}^{-1}) \text{ Peakhöhe vor Aushärtung}} \right] \times 100$$

Die Kunststoffprüfkörper werden nach Herstellerangaben angemischt und auf den Diamanten des Messgerätes (Nexus Thermo Nicolet, Madison, USA) aufgebracht. Unmittelbar danach wird die Messung gestartet. Erst dann werden die Prüfkörper mit Licht polymerisiert.

Es werden vier verschiedene Gruppen gemessen:

1. Polymerisation 0 mm

Die Prüfkörper werden nur durch eine transparente Kunststoffolie separiert ausgehärtet. Danach wird sofort eine schwarze Abdeckung auf die Prüfkörper gelegt, damit das Umgebungslicht die Messung nicht stören kann.

2. Polymerisation 5 mm

Die Lichtpolymerisation der Prüfkörper erfolgt im Abstand von 5 mm. Die exakte Einhaltung des Abstandes erfolgt durch einen Abstandshalter aus Kunststoff. Danach wird sofort eine schwarze Abdeckung auf die Prüfkörper gelegt, damit das Umgebungslicht die Messung nicht stören kann.

3. Polymerisation 10 mm

Die Lichthärtung der Prüfkörper erfolgt im Abstand von 10 mm. Die exakte Einhaltung des Abstandes erfolgt durch einen Abstandshalter aus Kunststoff. Danach wird sofort eine schwarze Abdeckung auf die Prüfkörper gelegt, damit das Umgebungslicht die Messung nicht stören kann.

4. Chemische Aushärtung

Nachdem die Materialien auf den Diamanten aufgebracht sind, wird sofort eine schwarze Abdeckung auf die Prüfkörper gelegt, damit das Umgebungslicht die Messung nicht stören kann.

Die lichtpolymerisierten Prüfkörper werden fünf Minuten lang, die rein chemisch gehärteten Prüfkörper 20 Minuten lang gemessen. Pro Gruppe werden sechs Prüfkörper hergestellt und gemessen.

3.3. Statistische Auswertung

3.3.1. Einfaktorielle Varianzanalyse

Um den Mittelwert und die Standardabweichung der Befestigungskompositeigenschaften statistisch darzustellen, ist eine einfaktorielle Varianzanalyse Anova angefertigt worden. Zudem wurden Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) durchgeführt. Mit diesen Tests können signifikant unterschiedliche homogene Untergruppen der Befestigungskunststoffe ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Boxplot-Diagrammen veranschaulicht.

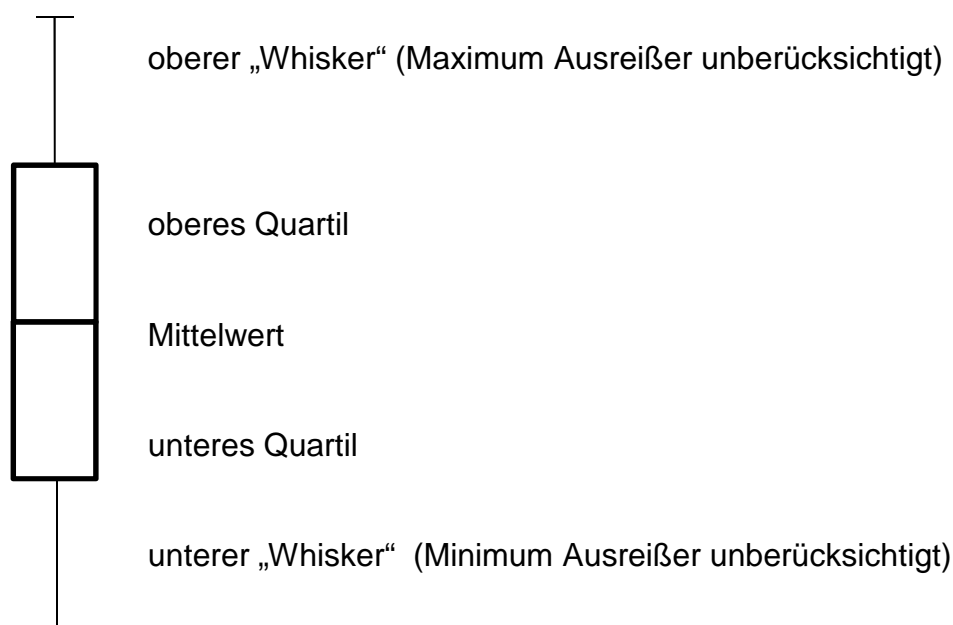


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Boxplot-Diagramms

3.3.2. Weibullanalyse

Die Weibullstatistik wurde als Kriterium angenommen, um die Zuverlässigkeit der Befestigungskunststoffe auszuwerten. Sie ist auf der Theorie des Versagens aufgrund des schwächsten Gliedes entwickelt worden und stellt eine Möglichkeit dar, die Gefügehomoogenität zu beschreiben. Die Bruchwahrscheinlichkeit ($\ln \ln [1/(1-F)]$) wird in Abhängigkeit des Logarithmus der Festigkeit angegeben. Eine Näherungsgerade wird durch lineare Regression gebildet. Der Weibullmodul m entspricht der Steigung dieser Geraden und ist ein Maß für die Festigkeitsstreuung. Je größer das Weibullmodul ist, desto zuverlässiger ist das Befestigungskomposit. Zusätzlich wird in der Darstellung die Korrelation der Geraden (R^2) angegeben. Je näher der R^2 -Wert an 1 liegt, desto näher liegen die Werte der einzelnen Messungen an der Geraden (weniger Ausreißer der Einzelwerte) [129]. Die Werte der polymerisierten Befestigungskunststoffe werden denen der chemisch gehärteten gegenübergestellt. Die charakteristische Festigkeit wird durch den Wert σ_0 abgebildet und entspricht einer Überlebenswahrscheinlichkeit (F) von 63%. Je geringer dieser Wert ist, desto höher ist die Ausfallswahrscheinlichkeit [130].

3.3.3. Zwischensubjekteffekte

Das allgemeine lineare Modell zeigt, wie groß der Einfluss der entsprechenden Parameter auf die getesteten Parameter ist. Je höher der Wert des partiellen Eta Quadrates ist, desto höher ist dessen Einfluss. Das Signifikanzniveau ist $\alpha = 0,05$.

4. Ergebnisse

4.1. Mechanische Eigenschaften

4.1.1. Universalhärtemessverfahren

Im Universalhärteversuch werden, wie oben beschrieben, die mikromechanischen Eigenschaften der Befestigungskunststoffe bestimmt. Mit diesem Versuchsaufbau wurden vier Parameter ermittelt: der Elastizitätsmodul, die Vickershärte, der Anteil der elastischen Eindringarbeit im Verhältnis zu der gesamten Eindringarbeit und das Kriechen. Dargestellt werden die Gruppen der Aushärtungsarten ohne Licht (Dunkelhärtung) und mit Licht ohne Abstand und im Abstand von 5 mm und 10 mm.

4.1.1.1. Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul beschreibt, wie viel Widerstand ein Material seiner plastischen Verformung entgegensetzen kann. Ein Befestigungskunststoff mit einem hohen Elastizitätsmodul ist also steifer als einer mit einem niedrigen.

Das höchste Elastizitätsmodul von 13,07 GPa erreicht der Befestigungskunststoff RelyX Unicem, wenn er mit der Polymerisationslampe im Abstand von 5 mm ausgehärtet wird. Das Befestigungskomposit i-Cem erreicht bei der chemischen Aushärtung den niedrigsten Wert von 0,64 GPa. Bis auf G-CEM Automix und Breeze zeigen alle Kunststoffe geringere Werte bei der Dunkelhärtung im Vergleich zu den Werten, die mit Licht ausgehärtet wurden. Besonders deutlich ist die Verschlechterung bei den Befestigungskunststoffen RelyX Unicem, max-cem Elite und i-Cem.

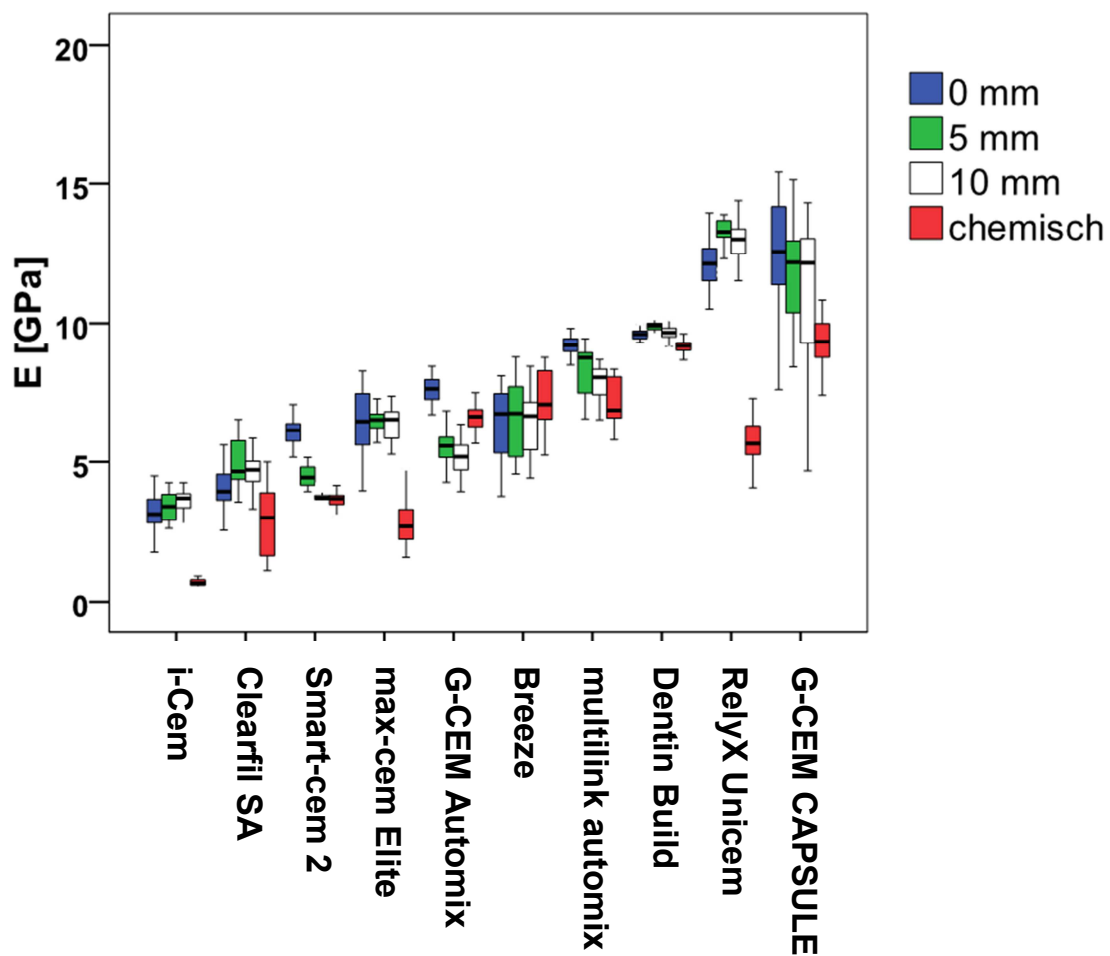


Diagramm 1: Elastizitätsmodul [GPa] gemessen mit dem Universalhärtemessverfahren

Es konnten 21 signifikant unterschiedliche homogene Untergruppen der Befestigungskunststoffe ermittelt werden. In der Untergruppe mit den höchsten Elastizitätsmodulen sind RelyX Unicem 5 mm und 10 mm und G-CEM CAPSULE 0 mm. Der signifikant geringste Elastizitätsmodul wurde bei i-Cem chem gemessen.

Tabelle 2: Tukey-HSD-Test ($\alpha = 0,05$) Elastizitätsmodul [GPa] gemessen mit dem Universalmeßverfahren (Standardabweichung)

| Material | Aushärtungsart | E [GPa] |
|-------------------|----------------|----------------------------|
| i-Cem | chem | 0,64 ^A (0,18) |
| max-cem Elite | chem | 2,82 ^B (0,83) |
| Clearfil SA | chem | 2,86 ^{BC} (1,22) |
| i-Cem | 0 mm | 3,25 ^{BCD} (0,57) |
| i-Cem | 5 mm | 3,36 ^{BCD} (0,52) |
| i-Cem | 10 mm | 3,53 ^{CDE} (0,47) |
| Smart-cem 2 | chem | 3,60 ^{DE} (0,30) |
| Smart-cem 2 | 10 mm | 3,70 ^{DE} (0,21) |
| Clearfil SA | 0 mm | 4,08 ^{EF} (0,67) |
| Smart-cem 2 | 5 mm | 4,49 ^{FG} (0,36) |
| Clearfil SA | 10 mm | 4,66 ^{FGH} (0,61) |
| Clearfil SA | 5 mm | 4,94 ^{GHI} (0,84) |
| G-CEM Automix | 10 mm | 5,20 ^{HIJ} (0,56) |
| G-CEM Automix | 5 mm | 5,55 ^{IJK} (0,45) |
| RelyX Unicem | chem | 5,77 ^{JKL} (0,76) |
| G-CEM Automix | chem | 6,05 ^{KLM} (0,32) |
| Smart-cem 2 | 0 mm | 6,09 ^{KLM} (0,51) |
| max-cem Elite | 10 mm | 6,39 ^{LM} (0,59) |
| Breeze | 0 mm | 6,39 ^{LM} (1,27) |
| Breeze | 10 mm | 6,46 ^{LM} (1,10) |
| max-cem Elite | 5 mm | 6,48 ^{MN} (0,38) |
| max-cem Elite | 0 mm | 6,53 ^{MN} (1,04) |
| Breeze | 5 mm | 6,55 ^{MN} (1,25) |
| multilink automix | chem | 7,17 ^{NO} (0,77) |
| Breeze | chem | 7,29 ^O (0,91) |
| G-CEM Automix | 0 mm | 7,63 ^O (0,45) |
| multilink automix | 10 mm | 7,83 ^{OP} (0,65) |
| multilink automix | 5 mm | 8,37 ^P (0,87) |
| Dentin Build | chem | 9,17 ^Q (0,20) |
| multilink automix | 0 mm | 9,26 ^Q (0,99) |
| G-CEM CAPSULE | chem | 9,31 ^Q (0,85) |
| Dentin Build | 0 mm | 9,59 ^Q (0,21) |

| | | |
|---------------|-------|-----------------------------|
| Dentin Build | 10 mm | 9,67 ^Q (0,27) |
| Dentin Build | 5 mm | 9,84 ^Q (0,36) |
| G-CEM CAPSULE | 10 mm | 10,89 ^R (3,01) |
| G-CEM CAPSULE | 5 mm | 11,88 ^S (1,73) |
| RelyX Unicem | 0 mm | 12,08 ST (0,78) |
| G-CEM CAPSULE | 0 mm | 12,54 ^{STU} (0,77) |
| RelyX Unicem | 10 mm | 12,62 ^{TU} (1,45) |
| RelyX Unicem | 5 mm | 13,07 ^U (0,96) |

4.1.1.2. Vickershärte

Härte ist der mechanische Widerstand, den ein Kunststoff einem Prüfkörper (Diamant) entgegensetzt.

Die höchste Vickershärte von 65,87 N/mm² erreicht RelyX Unicem, wenn bei der Lichthärtung die Polymerisationslampe direkten Kontakt mit dem Kunststoff hat. Den geringsten Wert erreicht i-Cem mit 1,79 N/mm² bei der Dunkelhärtung. Bezüglich der chemischen Härtung haben bis auf den Kunststoff G-CEM Automix alle Kunststoffe geringere Vickershärtewerte. Bei den Kunststoffen RelyX Unicem, G-CEM CAPSULE und max-cem Elite zeigt sich dieser Effekt am deutlichsten.

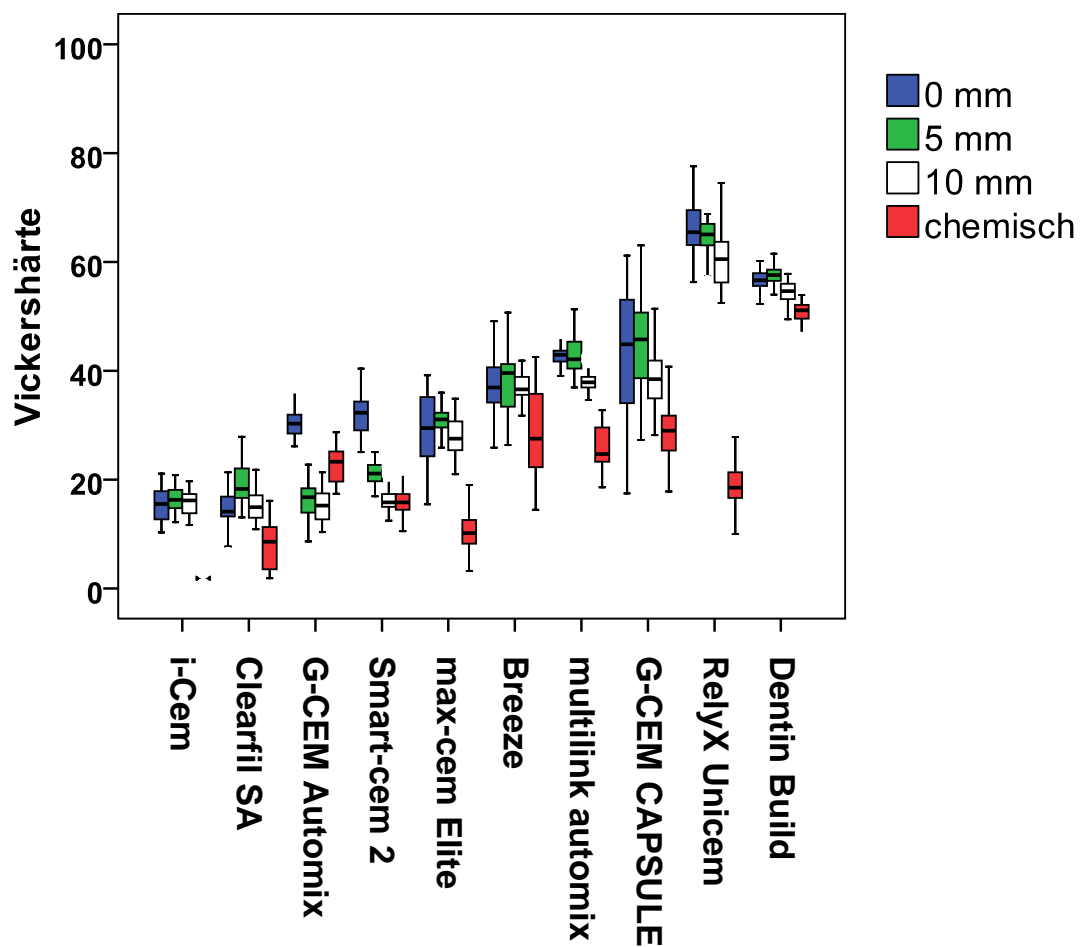


Diagramm 2: Vickershärte [N/mm^2]

Es wurden 17 signifikant unterschiedliche homogene Untergruppen der Befestigungskomposite ermittelt. In der Untergruppe mit der höchsten Vickershärte sind RelyX Unicem mit 0 mm und 5mm zu finden. Das Befestigungskomposit i-Cem in der chemischen Aushärtung hat die signifikant geringste Vickershärte.

Tabelle 3: Tukey-HSD-Test ($\alpha = 0,05$) der Vickershärte [N/mm^2]

| Material | Aushärtungsart | Vickershärte [N/mm^2] |
|-------------------|----------------|----------------------------------|
| i-Cem | chem | 1,79 ^A (0,77) |
| Clearfil SA | chem | 7,94 ^B (4,49) |
| max-cem Elite | chem | 10,52 ^B (3,38) |
| Clearfil SA | 0 mm | 14,77 ^C (3,16) |
| Clearfil SA | 10 mm | 15,30 ^{C D} (2,62) |
| G-CEM Automix | 10 mm | 15,30 ^{C D} (2,71) |
| i-Cem | 0 mm | 15,51 ^{C D E} (3,13) |
| i-Cem | 10 mm | 15,81 ^{C D E F} (2,11) |
| Smart-cem 2 | chem | 16,15 ^{C D E F} (3,14) |
| i-Cem | 5 mm | 16,40 ^{C D E F} (2,18) |
| G-CEM Automix | 5 mm | 16,43 ^{C D E F} (3,54) |
| Smart-cem 2 | 10 mm | 16,57 ^{C D E F} (2,70) |
| G-CEM Automix | chem | 18,98 ^{D E F G} (1,07) |
| RelyX Unicem | chem | 19,11 ^{E F G} (4,41) |
| Clearfil SA | 5 mm | 19,42 ^{F G} (4,02) |
| Smart-cem 2 | 5 mm | 21,15 ^G (1,99) |
| multilink automix | chem | 26,02 ^H (3,55) |
| max-cem Elite | 10 mm | 27,83 ^{H I} (3,58) |
| Breeze | chem | 28,93 ^{H I J} (7,21) |
| G-CEM CAPSULE | chem | 29,05 ^{H I J} (4,94) |
| max-cem Elite | 0 mm | 29,64 ^{H I J} (6,14) |
| G-CEM Automix | 0 mm | 30,42 ^{I J} (2,67) |
| max-cem Elite | 5 mm | 30,78 ^{I J} (2,02) |
| Smart-cem 2 | 0 mm | 31,993 ^J (4,18) |
| Breeze | 10 mm | 37,72 ^K (5,29) |
| multilink automix | 10 mm | 37,79 ^K (1,78) |
| Breeze | 0 mm | 38,04 ^K (8,78) |
| G-CEM CAPSULE | 10 mm | 38,27 ^K (6,66) |
| Breeze | 5 mm | 39,37 ^{K L} (8,72) |
| multilink automix | 5 mm | 42,90 ^{L M} (3,08) |
| G-CEM CAPSULE | 0 mm | 43,35 ^M (11,61) |
| multilink automix | 0 mm | 43,56 ^M (8,82) |

| | | |
|---------------|-------|-----------------------------|
| G-CEM CAPSULE | 5 mm | 45,55 ^M (9,08) |
| Dentin Build | chem | 50,99 ^N (1,89) |
| Dentin Build | 10 mm | 54,34 ^{N O} (2,17) |
| Dentin Build | 0 mm | 56,97 ^{O P} (2,22) |
| Dentin Build | 5 mm | 57,09 ^{O P} (3,16) |
| RelyX Unicem | 10 mm | 58,23 ^P (10,41) |
| RelyX Unicem | 5 mm | 64,19 ^Q (3,73) |
| RelyX Unicem | 0 mm | 65,87 ^Q (7,17) |

4.1.1.3. Kriechen

Unter Kriechen wird die zeit- und temperaturabhängige, plastische Verformung von Materialien unter Last verstanden.

Den höchsten Wert von 5,93 Prozent erreicht i-Cem, wenn die Lichthärtung im Abstand von 10 mm erfolgt. Das geringste Kriechen von 3,72 Prozent zeigt RelyX Unicem, wenn die Lichthärtung im Abstand von 5 mm vorgenommen wird. In der rein chemischen Härtung haben die Befestigungskomposite RelyX Unicem und G-CEM CAPSULE höhere prozentuale Werte beim Kriechen, während bei i-Cem die Werte sinken.

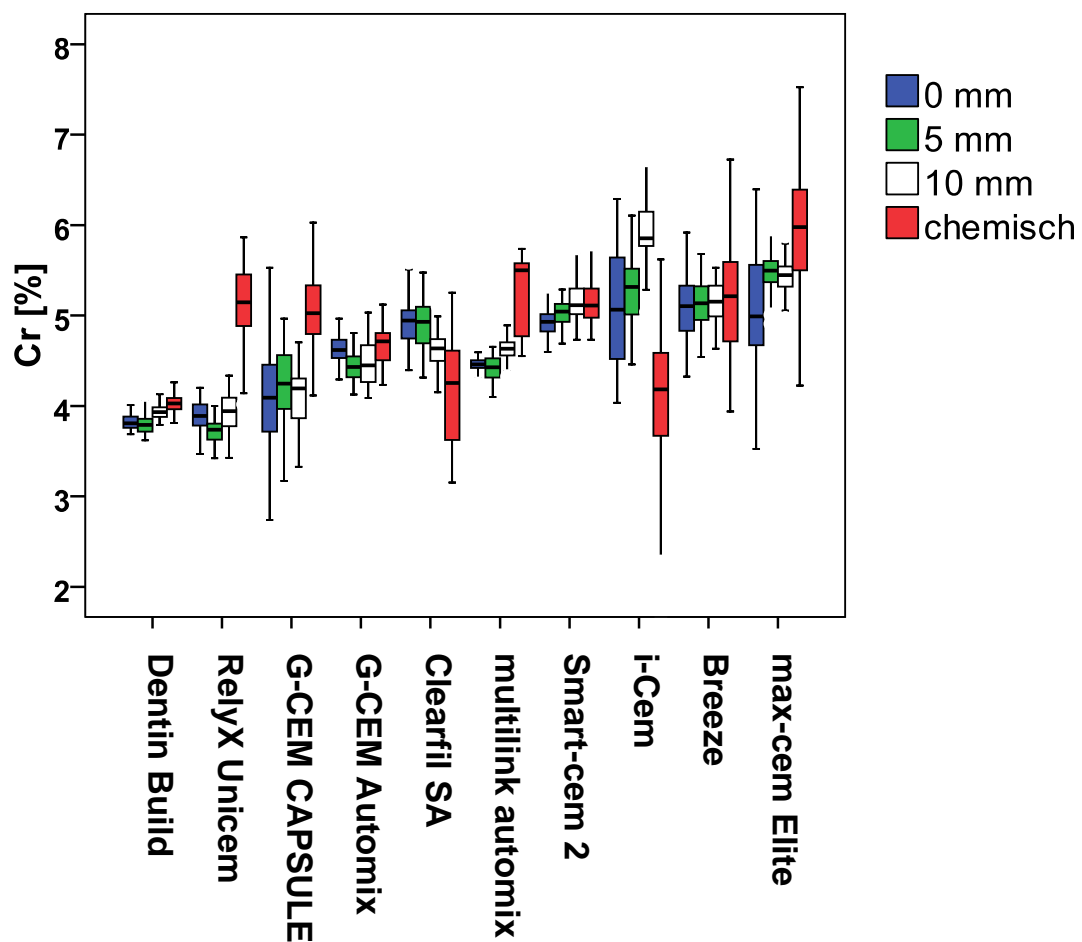


Diagramm 3: Kriechen [%]

In Bezug auf das Kriechen wurden 16 signifikant unterschiedliche homogene Untergruppen der Befestigungskunststoffe ermittelt. Die Kunststoffe i-Cem 10 mm und max-cem Elite chem bilden hier die Untergruppe mit den höchsten Werten. RelyX Unicem 5 mm und 0mm, Dentin Build 0 mm, 5 mm und 10 mm und i-Cem chemisch gehören zu der Untergruppe mit den geringsten Werten.

Tabelle 4: Tukey-HSD-Test ($\alpha = 0,05$) Kriechen [%]

| Material | Aushärtungsart | Kriechen [%] |
|-------------------|----------------|------------------------------|
| RelyX Unicem | 5 mm | 3,72 ^A (0,14) |
| Dentin Build | 5 mm | 3,79 ^{AB} (0,13) |
| Dentin Build | 0 mm | 3,83 ^{AB} (0,10) |
| RelyX Unicem | 0 mm | 3,87 ^{ABC} (0,21) |
| RelyX Unicem | 10 mm | 3,91 ^{ABCD} (0,30) |
| Dentin Build | 10 mm | 3,94 ^{ABCD} (0,10) |
| i-Cem | chem | 4,00 ^{ABCDE} (1,02) |
| Dentin Build | chem | 4,02 ^{BCDE} (0,10) |
| G-CEM CAPSULE | 0 mm | 4,02 ^{BCDE} (0,61) |
| G-CEM CAPSULE | 10 mm | 4,13 ^{CDEF} (0,34) |
| Clearfil SA | chem | 4,17 ^{DEFG} (0,57) |
| G-CEM CAPSULE | 5 mm | 4,25 ^{EFGH} (0,40) |
| multilink automix | 5 mm | 4,42 ^{FGHI} (0,16) |
| G-CEM Automix | chem | 4,43 ^{GHI} (0,12) |
| G-CEM Automix | 5 mm | 4,43 ^{GHI} (0,26) |
| multilink automix | 0 mm | 4,43 ^{GHI} (0,33) |
| G-CEM Automix | 10 mm | 4,47 ^{HI} (0,26) |
| multilink automix | 10 mm | 4,62 ^{IJ} (0,13) |
| Clearfil SA | 10 mm | 4,62 ^{IJ} (0,21) |
| G-CEM Automix | 0 mm | 4,63 ^{IJ} (0,15) |
| Clearfil SA | 0 mm | 4,86 ^{JK} (0,41) |
| Clearfil SA | 5 mm | 4,90 ^{JKL} (0,29) |
| Smart-cem 2 | 0 mm | 4,95 ^{KL} (0,19) |
| Smart-cem 2 | 5 mm | 5,03 ^{KLM} (0,14) |
| G-CEM CAPSULE | chem | 5,05 ^{KLM} (0,39) |
| RelyX Unicem | chem | 5,09 ^{KLM} (0,44) |
| max-cem Elite | 0 mm | 5,10 ^{KLM} (0,63) |
| Breeze | 0 mm | 5,11 ^{KLM} (0,58) |
| i-Cem | 0 mm | 5,11 ^{KLM} (0,63) |
| Smart-cem 2 | chem | 5,15 ^{KLMN} (0,32) |

| | | |
|-------------------|-------|------------------------------|
| Breeze | 5 mm | 5,16 ^{L M N} (0,28) |
| Breeze | 10 mm | 5,16 ^{L M N} (0,34) |
| Smart-cem 2 | 10 mm | 5,17 ^{L M N} (0,31) |
| Breeze | chem | 5,19 ^{L M N} (0,60) |
| multilink automix | chem | 5,25 ^{M N O} (0,41) |
| i-Cem | 5 mm | 5,29 ^{M N O} (0,38) |
| max-cem Elite | 10 mm | 5,42 ^{N O} (0,18) |
| max-cem Elite | 5 mm | 5,50 ^O (0,22) |
| max-cem Elite | chem | 5,90 ^P (0,76) |
| i-Cem | 10 mm | 5,93 ^P (0,50) |

4.1.1.4. Verhältnis der elastischen zu der gesamten Verformungsarbeit

Das Verhältnis der elastischen zu der gesamten Verformungsarbeit gibt an, wie hoch der Anteil der elastischen an der gesamten Verformungsarbeit ist.

Den geringsten Anteil an der elastischen Verformungsarbeit hat G-CEM CAPSULE mit durchschnittlich 27,63 Prozent bei der rein chemischen Aushärtung erreicht. Den höchsten Anteil an der elastischen Verformungsarbeit hat Dentin Build mit durchschnittlich 47,65 Prozent, wenn es lichtpolymerisiert wurde, in direktem Kontakt mit dem Prüfkörper. Die Befestigungskomposite RelyX Unicem und multilink automix zeigen deutliche Unterschiede zwischen den dual gehärteten Prüfkörpern und denen, die rein chemisch gehärtet wurden. Der Anteil der elastischen Verformungsarbeit ist bei den Befestigungskunststoffen, die chemisch gehärtet wurden, höher.

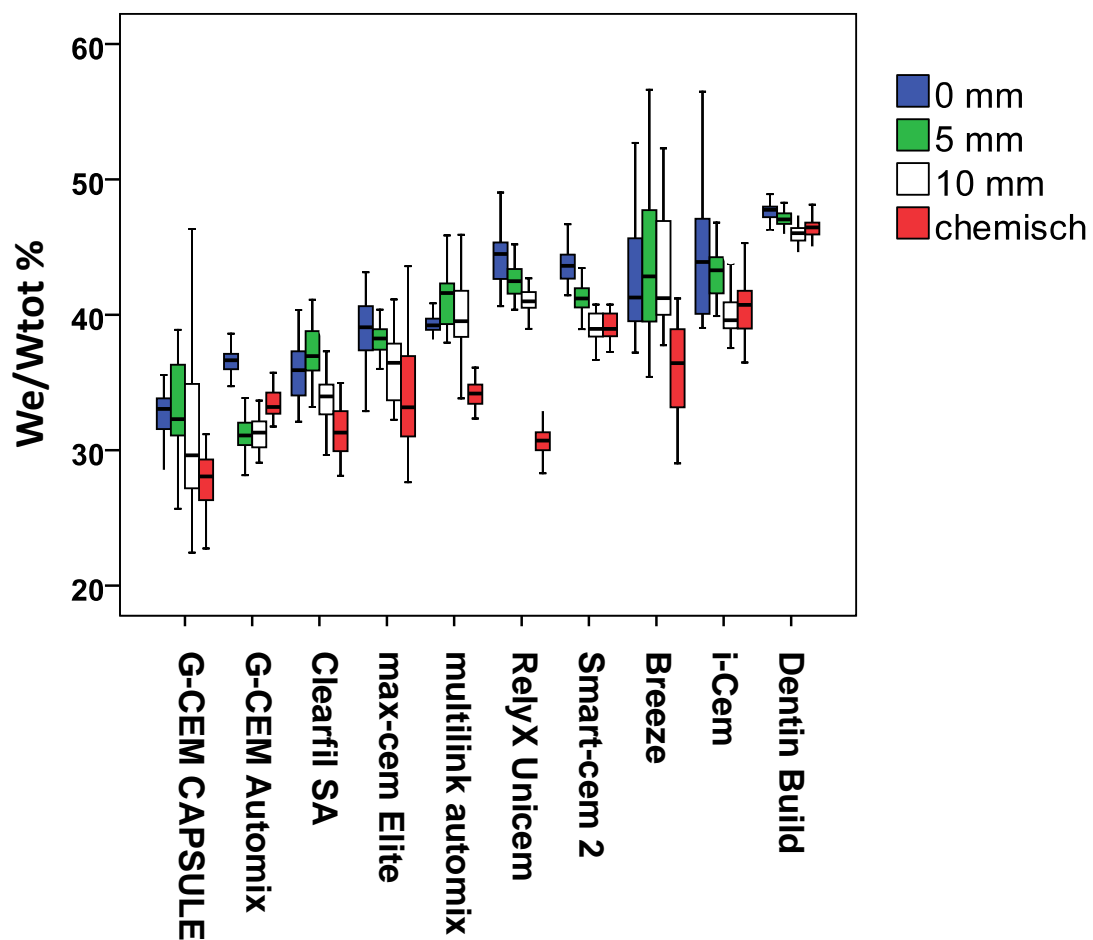


Diagramm 4: Verhältnis der elastischen zu der gesamten Verformungsarbeit [%]

Bezüglich der Verformungsarbeit konnten 22 signifikant unterschiedliche homogene Untergruppen der Befestigungskunststoffe ermittelt werden. In der Untergruppe mit dem höchsten Anteil an elastischer Arbeit befinden sich alle vier Aushärtungsmodi von Dentin Build. Den signifikant geringsten Anteil hat G-CEM CAPSULE chem.

Tabelle 5: Tukey-HSD-Test ($\alpha = 0,05$) Verhältnis der elastischen zu der gesamten Verformungsarbeit [%]

| Material | Aushärtungsart | W_e/W_{tot} [%] |
|-------------------|----------------|-------------------------------|
| G-CEM CAPSULE | chem | 27,63 ^A (2,07) |
| RelyX Unicem | chem | 30,75 ^B (1,57) |
| G-CEM Automix | 5 mm | 31,14 ^{BC} (1,25) |
| Clearfil SA | chem | 31,41 ^{BC} (1,77) |
| G-CEM CAPSULE | 10 mm | 31,74 ^{BCD} (6,75) |
| G-CEM Automix | 10 mm | 32,22 ^{BCDE} (9,06) |
| G-CEM CAPSULE | 0 mm | 32,33 ^{BCDE} (2,46) |
| G-CEM CAPSULE | 5 mm | 33,28 ^{CDE} (3,17) |
| G-CEM Automix | chem | 33,46 ^{CDEF} (1,12) |
| Clearfil SA | 10 mm | 33,89 ^{DEFG} (2,07) |
| multilink automix | chem | 34,17 ^{DEFGH} (0,84) |
| max-cem Elite | chem | 34,27 ^{EFGH} (3,79) |
| Clearfil SA | 0 mm | 35,78 ^{FGHI} (2,10) |
| Breeze | chem | 35,87 ^{FGHIJ} (3,39) |
| max-cem Elite | 10 mm | 36,13 ^{GHIJ} (2,37) |
| G-CEM Automix | 0 mm | 36,58 ^{HIJK} (1,03) |
| Clearfil SA | 5 mm | 37,16 ^{IJKL} (1,90) |
| max-cem Elite | 5 mm | 38,31 ^{JKLM} (1,22) |
| max-cem Elite | 0 mm | 38,72 ^{KLMN} (2,40) |
| multilink automix | 0 mm | 39,58 ^{LMNO} (1,87) |
| Smart-cem 2 | 10 mm | 39,99 ^{MNO} (2,70) |
| multilink automix | 10 mm | 40,01 ^{MNO} (2,16) |
| Smart-cem 2 | chem | 40,08 ^{MNO} (2,63) |
| i-Cem | chem | 40,37 ^{MNOP} (2,28) |
| RelyX Unicem | 10 mm | 40,91 ^{NOPQ} (1,27) |
| multilink automix | 5 mm | 41,02 ^{NOPQ} (5,78) |
| i-Cem | 10 mm | 41,09 ^{NOPQR} (7,94) |
| Smart-cem 2 | 5 mm | 41,16 ^{OPQR} (1,19) |
| RelyX Unicem | 5 mm | 42,66 ^{PQRS} (1,52) |

| | | |
|--------------|-------|-----------------------------|
| Breeze | 0 mm | 43,03 ^{QRS} (5,11) |
| Breeze | 10 mm | 43,04 ^{QRS} (4,22) |
| i-Cem | 5 mm | 43,11 ^{QRS} (1,67) |
| Breeze | 5 mm | 43,50 ^{RST} (5,50) |
| Smart-cem 2 | 0 mm | 43,64 ST (1,46) |
| i-Cem | 0 mm | 44,03 ^{STU} (3,92) |
| RelyX Unicem | 0 mm | 44,06 ^{STU} (2,04) |
| Dentin Build | 10 mm | 45,90 ^{TUV} (0,89) |
| Dentin Build | chem | 46,25 ^{UV} (0,94) |
| Dentin Build | 5 mm | 47,04 ^V (0,73) |
| Dentin Build | 0 mm | 47,65 ^V (0,74) |

4.1.2. Drei-Punkt-Biegeversuch

4.1.2.1. Elastizitätsmodul

Der nachfolgend dargestellte Elastizitätsmodul wird aus den Werten bestimmt, die beim Drei-Punkt-Biegeversuch ermittelt wurden.

Diagramm 5 zeigt den Verlauf des Elastizitätsmoduls bei diesem Versuch. Miteinander verglichen werden die chemische Aushärtung und die Lichtpolymerisation ohne Abstand zum Prüfkörper. Der Befestigungskunststoff G-CEM CAPSULE erreichte bei der Lichthärtung mit 6,93 GPa den höchsten Wert. Im Gegensatz dazu hat das Material i-Cem bei der chemischen Aushärtung mit durchschnittlich 0,72 GPa den geringsten Wert. Der Elastizitätsmodul ist bei allen Befestigungskunststoffen nach der Dunkelhardtung geringer. Besonders große Unterschiede zeigen sich beim Vergleich der chemischen Aushärtung und der Lichthärtung bei G-CEM CAPSULE, multilink automix, Clearfil SA, Smart-cem 2 und i-Cem.

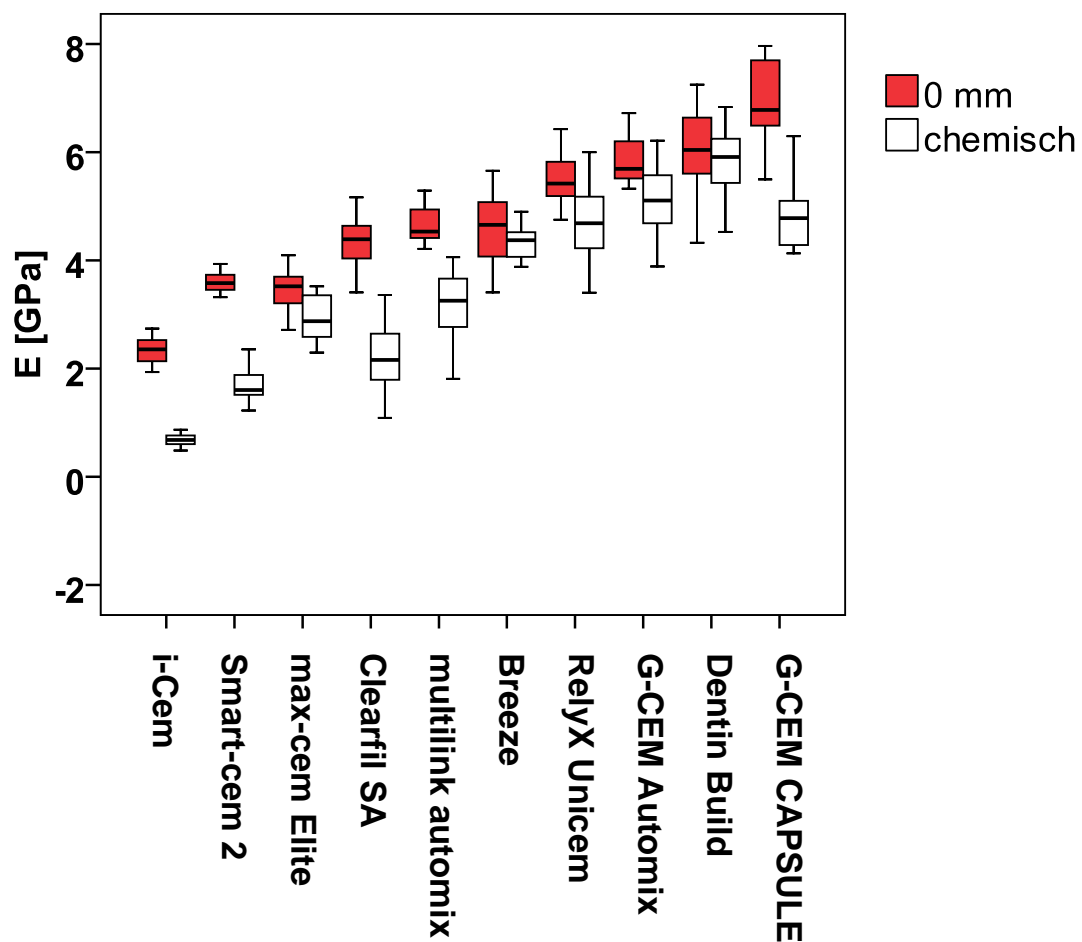


Diagramm 5: Elastizitätsmodul [GPa] (Biegeversuch)

Bei dem Elastizitätsmodul, das im Biegeversuch ermittelt wurde, konnten 12 signifikant unterschiedliche homogene Untergruppen der Befestigungskunststoffe ermittelt werden. Die Untergruppe mit dem höchsten Elastizitätsmodul bildet G-CEM CAPSULE dual gehärtet, mit dem niedrigsten i-Cem bei Dunkelhärtung.

Tabelle 6: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Elastizitätsmodul [GPa] (Biegeversuch)

| Material | Aushärtungsart | E [GPa] |
|-------------------|----------------|---------------------------|
| i-Cem | chem | 0,72 ^A (0,20) |
| Smart-cem 2 | chem | 1,61 ^B (0,47) |
| Clearfil SA | chem | 2,17 ^{BC} (0,59) |
| i-Cem | dual | 2,34 ^{CD} (0,27) |
| max-cem Elite | chem | 2,94 ^{DE} (0,40) |
| multilink automix | chem | 3,17 ^{EF} (0,61) |
| max-cem Elite | dual | 3,46 ^{EF} (0,33) |
| Smart-cem 2 | dual | 3,61 ^{FG} (0,21) |
| Breeze | chem | 4,22 ^{GH} (0,46) |
| Clearfil SA | dual | 4,23 ^{GH} (0,70) |
| Breeze | dual | 4,53 ^{HI} (0,64) |
| multilink automix | dual | 4,67 ^C (0,34) |
| RelyX Unicem | chem | 4,69 ^{HI} (0,64) |
| G-CEM CAPSULE | chem | 4,87 ^I (0,67) |
| G-CEM Automix | chem | 4,98 ^{IJ} (0,87) |
| RelyX Unicem | dual | 5,52 ^{JK} (0,46) |
| Dentin Build | chem | 5,83 ^K (0,55) |
| G-CEM Automix | dual | 5,86 ^K (0,43) |
| Dentin Build | dual | 6,02 ^K (0,76) |
| G-CEM CAPSULE | dual | 6,93 ^L (0,80) |

4.1.2.2. Biegefestigkeit

In dem folgenden Diagramm wird die Biegefestigkeit in MPa, im Drei-Punkt-Biegeversuch gemessen, dargestellt. Die Biegefestigkeit wird definiert durch die Kraft, die bei Biegung auf ein Material einwirkt bis es zum Bruch kommt. Miteinander verglichen werden die chemische Aushärtung und die Lichthärtung ohne Abstand zum Prüfkörper. Der Befestigungskunststoff G-CEM Automix erreicht dabei, wenn er mit Licht gehärtet wird, mit 127,81 MPa den höchsten Wert. Im Gegensatz dazu zeigt das Material G-CEM CAPSULE bei der chemischen Aushärtung mit 28,50 MPa den geringsten Wert. Die Befestigungskunststoffe

multilink automix, Clearfil SA, Smart-cem 2 und i-Cem zeigen deutlich geringere Werte bei der chemischen Aushärtung.

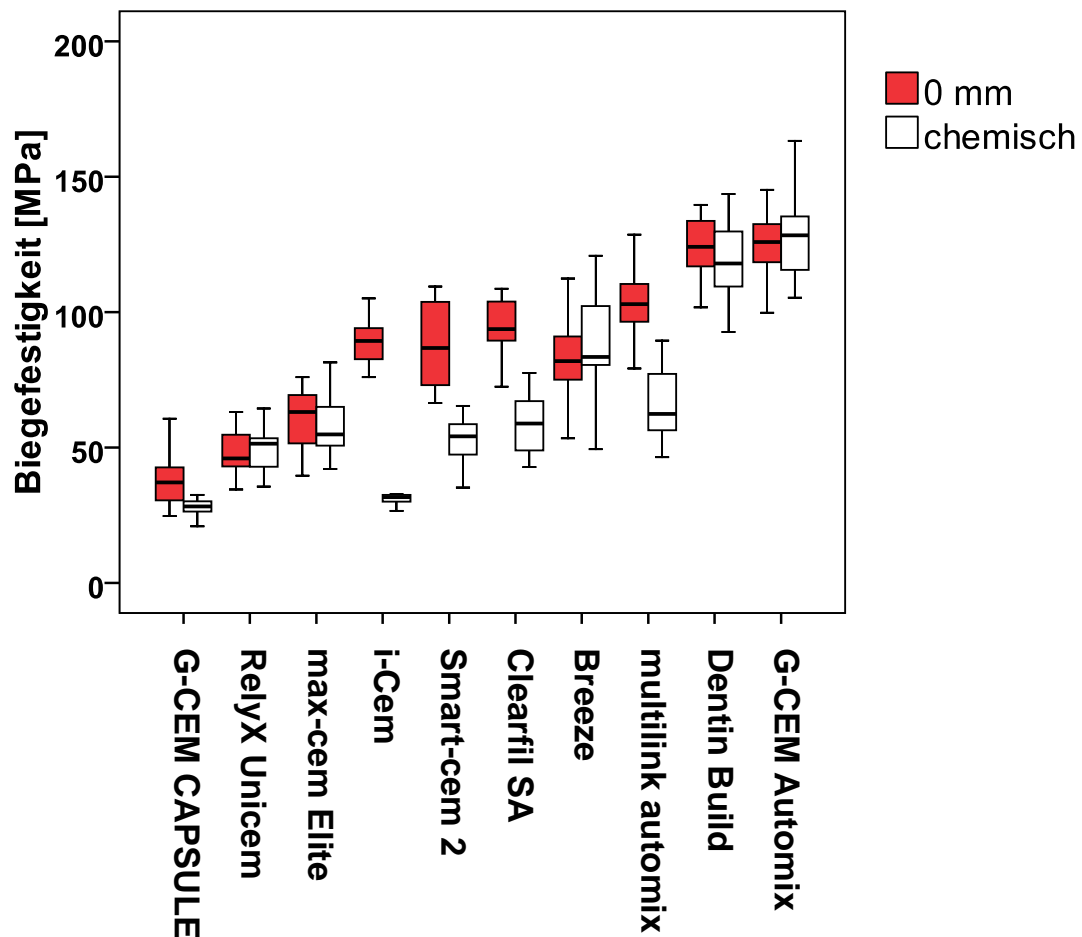


Diagramm 6: Biegefestigkeit [MPa]

Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen den Materialien konnten acht signifikant unterschiedliche homogene Untergruppen der Befestigungskunststoffe ermittelt werden. Die signifikant größte Biegefestigkeit zeigt G-CEM Automix, wenn es chemisch gehärtet wurde. In der Untergruppe mit der geringsten Biegefestigkeit befinden sich G-CEM CAPSULE, dual als auch chemisch gehärtet, und i-Cem chemisch gehärtet.

Tabelle 7: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Biegefestigkeit [MPa]

| Material | Aushärtungsart | Biegefestigkeit [MPa] |
|-------------------|----------------|------------------------------|
| G-CEM CAPSULE | chem | 28,50 ^A (4,09) |
| i-Cem | chem | 33,05 ^A (6,11) |
| G-CEM CAPSULE | dual | 38,00 ^{AB} (10,12) |
| RelyX Unicem | dual | 48,40 ^{BC} (8,41) |
| RelyX Unicem | chem | 49,70 ^{BC} (7,85) |
| Smart-cem 2 | chem | 52,45 ^{BCD} (8,44) |
| max-cem Elite | chem | 57,52 ^{CD} (10,18) |
| Clearfil SA | chem | 58,83 ^{CD} (10,53) |
| max-cem Elite | dual | 60,62 ^{CD} (10,82) |
| multilink automix | chem | 66,52 ^D (13,12) |
| Breeze | dual | 81,77 ^E (15,75) |
| Breeze | chem | 86,73 ^E (19,75) |
| i-Cem | dual | 87,98 ^{EF} (11,64) |
| Smart-cem 2 | dual | 88,19 ^{EF} (15,19) |
| Clearfil SA | dual | 91,86 ^{EF} (15,17) |
| multilink automix | dual | 102,43 ^{FG} (12,09) |
| Dentin Build | chem | 115,65 ^{GH} (19,40) |
| G-CEM Automix | dual | 121,75 ^E (19,60) |
| Dentin Build | dual | 122,96 ^H (13,68) |
| G-CEM Automix | chem | 127,81 ^E (16,40) |

4.1.2.3. Weibullanalyse

Die folgende Weibullstatistik stellt die Zuverlässigkeit der Befestigungskunststoffe im Biegeversuch dar. Die Werte der polymerisierten Befestigungskunststoffe werden denen der chemisch gehärteten gegenübergestellt.

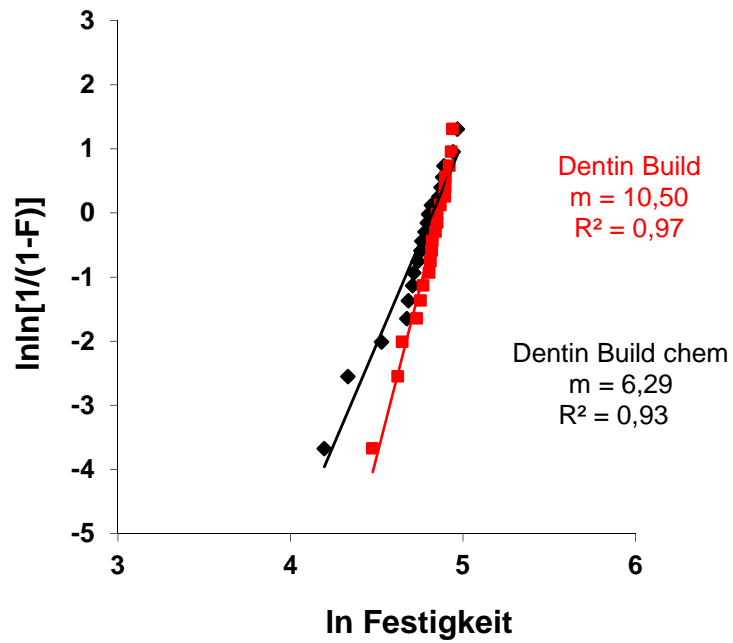


Diagramm 7: Weibullanalyse Dentin Build

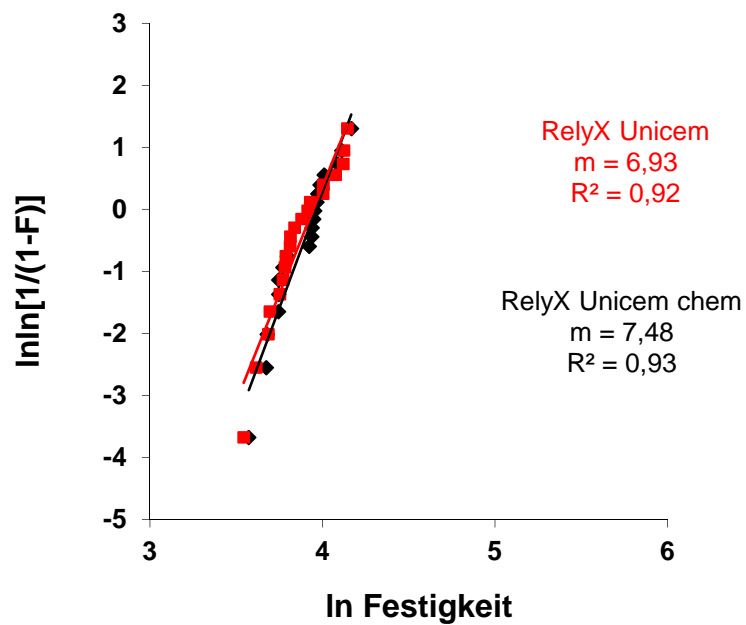


Diagramm 8: Weibullanalyse RelyX Unicem

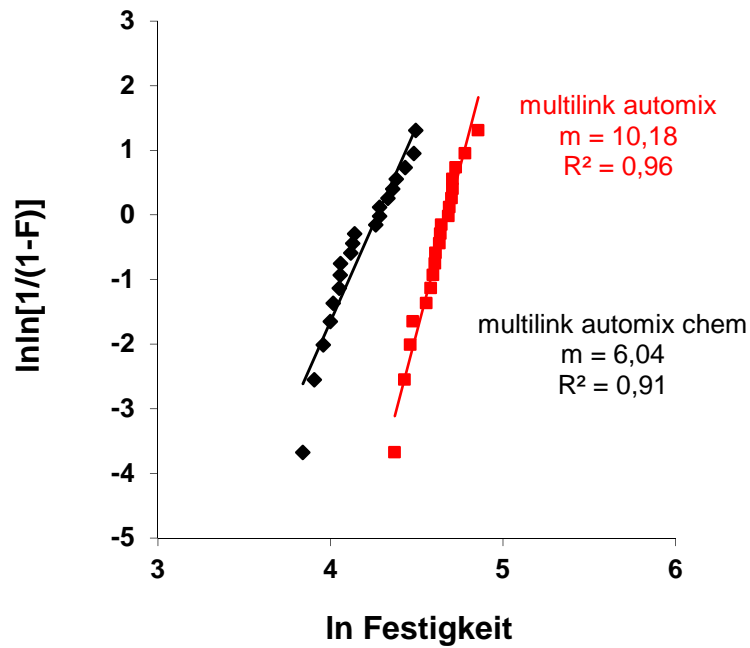


Diagramm 9: Weibullanalyse multilink automix

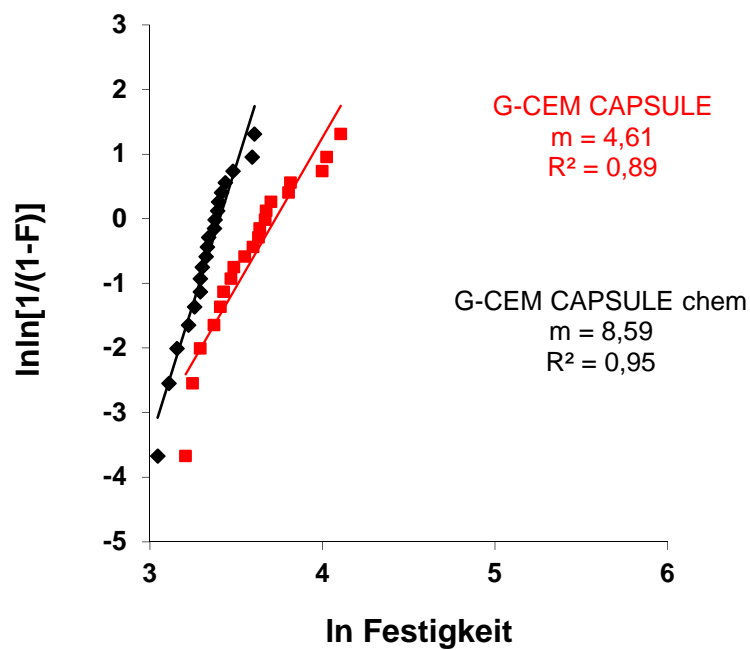


Diagramm 10: Weibullanalyse G-CEM CAPSULE

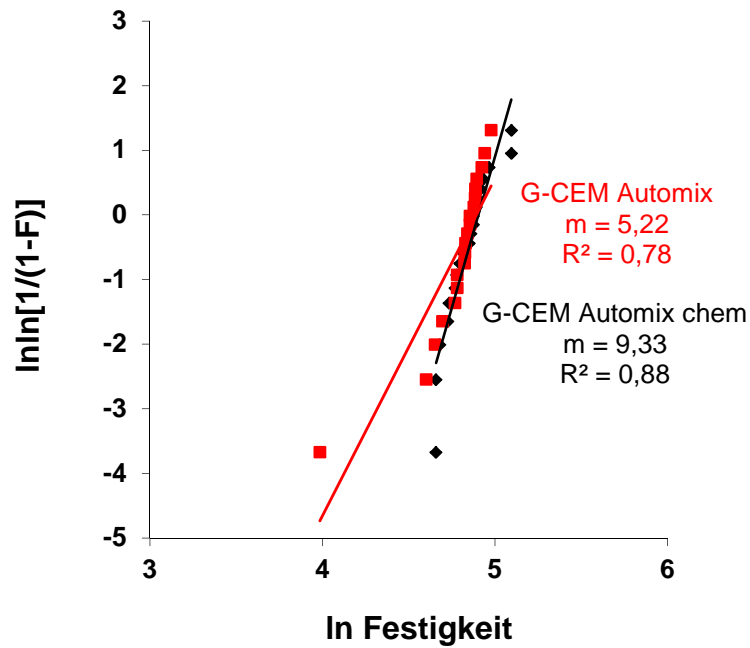


Diagramm 11: Weibullanalyse G-CEM Automix

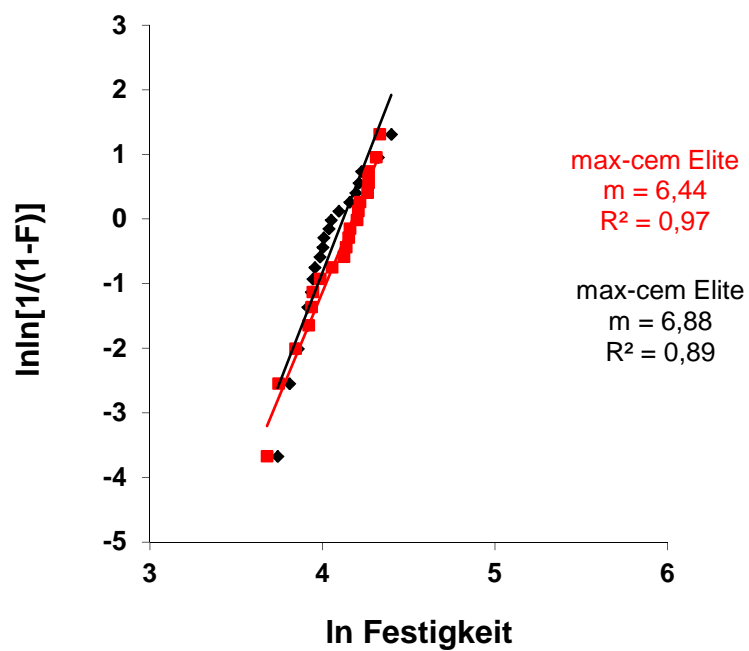


Diagramm 12: Weibullanalyse max-cem Elite

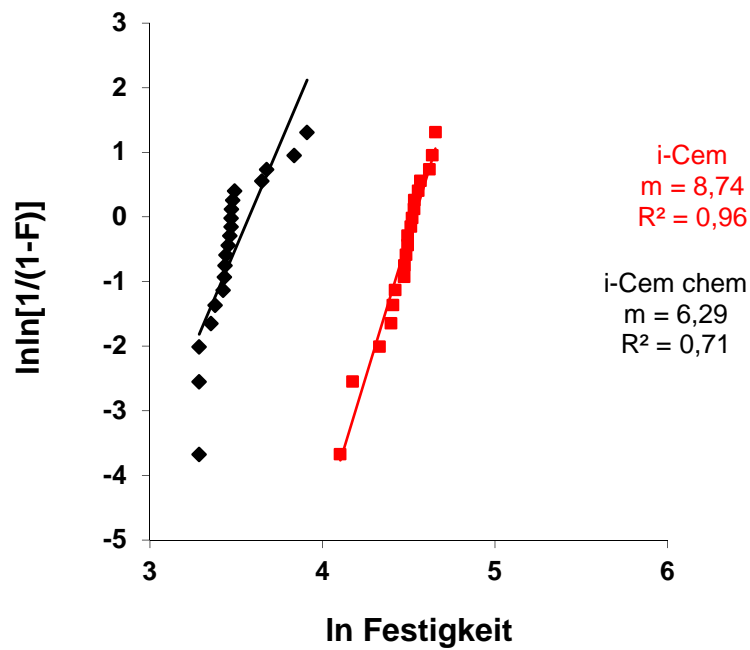


Diagramm 13: Weibullanalyse i-Cem

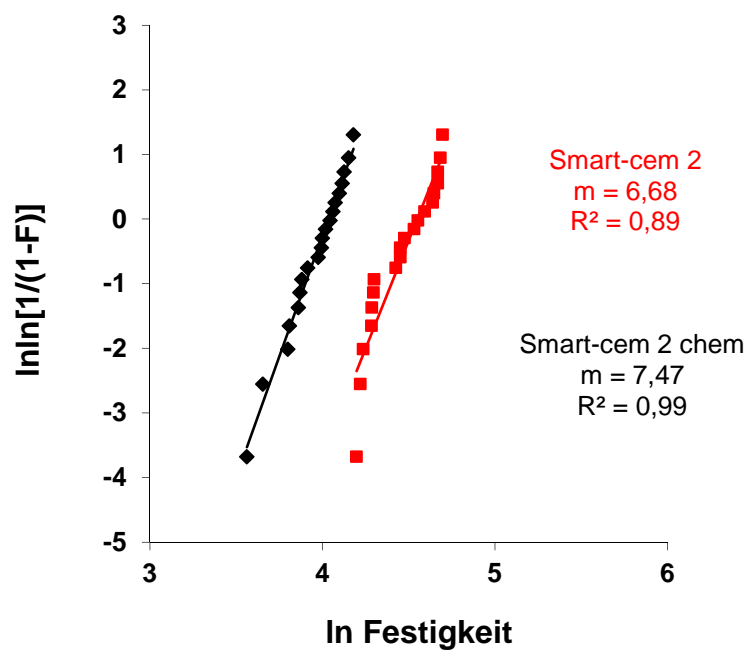


Diagramm 14: Weibullanalyse Smart-cem 2

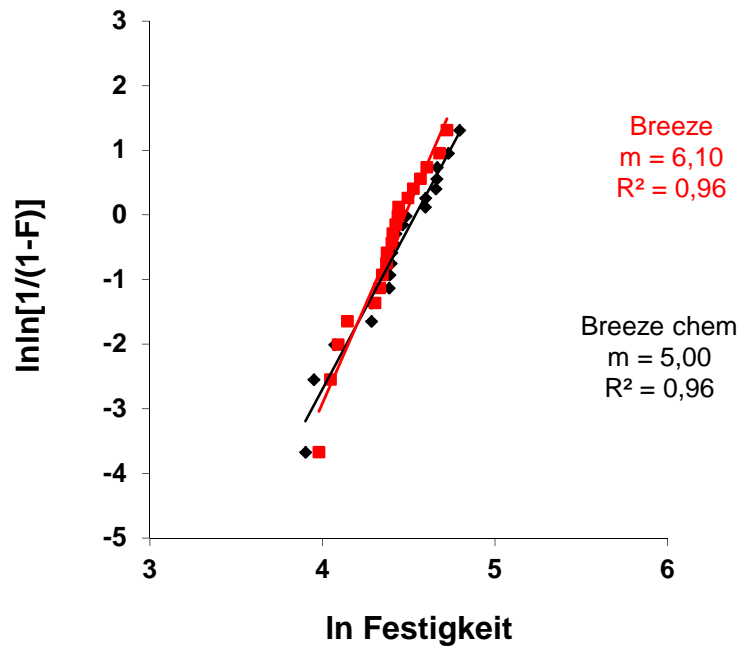


Diagramm 15: Weibullanalyse Breeze

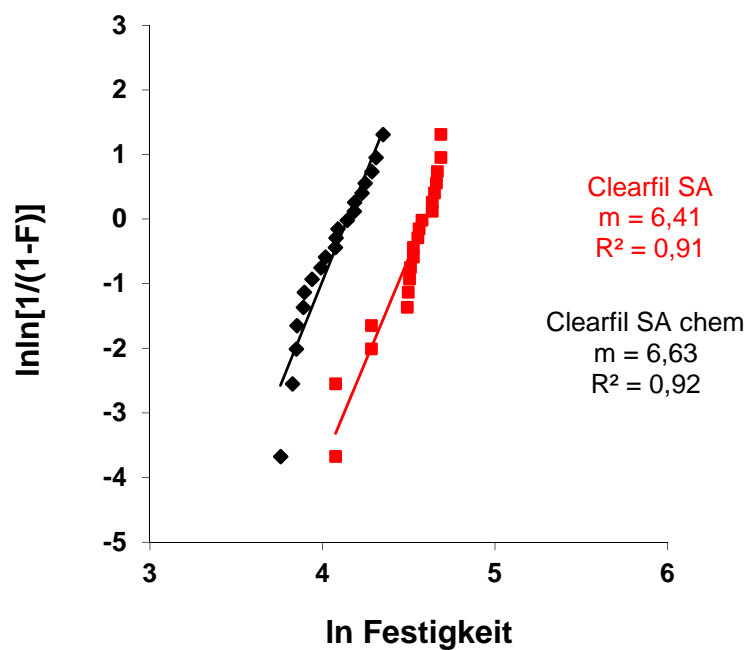


Diagramm 16: Weibullanalyse Clearfil SA

Tabelle 8: Weibullanalyse

| | m | R ² | σ_0 |
|----------------------------|-------|----------------|------------|
| G-CEM CAPSULE dual | 4,61 | 0,89 | 41,59 |
| Breeze chemisch | 5,00 | 0,96 | 93,73 |
| G-CEM Automix dual | 5,22 | 0,78 | 133,28 |
| multilink automix chemisch | 6,04 | 0,91 | 71,67 |
| Breeze dual | 6,10 | 0,96 | 88,05 |
| i-Cem chemisch | 6,29 | 0,71 | 35,64 |
| Dentin Build chemisch | 6,29 | 0,94 | 124,50 |
| Clearfil SA dual | 6,41 | 0,91 | 98,77 |
| max-cem Elite dual | 6,44 | 0,97 | 65,08 |
| Clearfil SA chemisch | 6,63 | 0,92 | 63,08 |
| Smart-Cem 2 dual | 6,68 | 0,89 | 94,57 |
| max-cem Elite chemisch | 6,88 | 0,89 | 61,57 |
| RelyX Unicem dual | 6,93 | 0,92 | 51,77 |
| Smart-cem 2 chemisch | 7,47 | 0,99 | 56,47 |
| RelyX Unicem chemisch | 7,48 | 0,93 | 52,55 |
| G-CEM CAPSULE chemisch | 8,59 | 0,95 | 30,05 |
| i-Cem dual | 8,74 | 0,96 | 93,11 |
| G-CEM Automix chemisch | 9,33 | 0,88 | 134,76 |
| multilink automix dual | 10,18 | 0,96 | 107,55 |
| Dentin Build dual | 10,50 | 0,97 | 129,18 |

m (Weibullmodul)

R² (Korrelation der Geraden) σ_0 (charakteristische Festigkeit)

Das Weibullmodul m beim Biegeversuch liegt zwischen 4,6 für G-CEM CAPSULE lichtgehärtet und 10,5 für Dentin Build lichtgehärtet. Das zuverlässigste Material ist somit das polymerisierte Dentin Build, das unzuverlässigste ist G-CEM CAPSULE lichtgehärtet.

Die Werte für R^2 reichen von 0,71 i-Cem chemisch gehärtet bis 0,99 Smart-cem 2 chemisch gehärtet. Dentin Build ist das zuverlässigere Material, da viele Messwerte dieses Befestigungskunststoffs dicht an der Näherungsgeraden liegen und weniger Ausreißer aufweisen. Der Wert σ_0 veranschaulicht die Überlebenswahrscheinlichkeit von 63,2 Prozent. Die Werte reichen von 30,05 G-CEM CAPSULE bis 134,76 G-CEM Automix bei einer chemischen Härtung.

4.3. Monomer Umsatzrate

In der Folge wird der prozentuale Anteil der Kohlenstoffdoppelbindungen der Befestigungskunststoffe, die eine Bindung eingegangen sind, dargestellt. Die Messung erfolgt in Echtzeit über fünf Minuten. Bei der chemischen Härtung wird die Messung auf 20 Minuten ausgedehnt, um den verzögerten Eintritt der chemischen Polymerisation zu berücksichtigen. Die höchste Konversionsrate von 74,29 Prozent wird von multilink automix bei der Lichthärtung mit direktem Kontakt der Polymerisationslampe erreicht. Den geringsten Wert von 22,01 Prozent zeigt Smart-cem 2, wenn die Polymerisationslampe bei der Lichthärtung in 10 mm Abstand gehalten wird. Wenn nur die Werte der Lichthärtung betrachtet werden, fällt auf, dass die Befestigungskunststoffe multilink automix (71,40 -74,29 Prozent), Dentin Build (68,34 – 74,14 Prozent), Breeze (69,07 - 68,89 Prozent) und i-Cem (61,11 - 62,93 Prozent) relativ hohe Konversionsraten erreichen. Smart-cem 2 (22,01 – 26,63 Prozent) dagegen weist verhältnismäßig geringe Werte auf. Die Werte der chemischen Härtung sind nach fünf Minuten bei allen Befestigungskunststoffen schwächer als nach 20 Minuten. Auffällig ist jedoch, dass manche Befestigungskunststoffe auch nach 20 Minuten noch deutlich geringere Konversionsraten zeigen (RelyX Unicem Δ -37,80 Prozent und i-Cem Δ -21,55 Prozent). Andere dagegen (Smart-cem 2 Δ +8,61 und G-CEM Automix Δ +5,93 Prozent) erreichen noch höhere Werte als bei der Polymerisation mit Licht.

Tabelle 9: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] Dentin Build (Standardabweichung)

| | | |
|--------------|-------------|---------------------------|
| Dentin Build | 0 mm | 74,14 ^C (1,72) |
| Dentin Build | 5 mm | 73,88 ^C (2,56) |
| Dentin Build | 10 mm | 68,34 ^B (1,49) |
| Dentin Build | chem 5 min | 59,14 ^A (3,83) |
| Dentin Build | chem 20 min | 75,11 ^C (2,13) |

Drei signifikant unterschiedliche homogene Untergruppen konnten bei dem Befestigungskomposit Dentin Build ermittelt werden. Keinen signifikanten Unterschied zeigten die Werte der Konversionsraten bei der Lichthärtung ohne Abstand, im Abstand von 5 mm und bei der chemischen Härtung nach 20 Minuten.

Tabelle 10: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] Clearfil SA (Standardabweichung)

| | | |
|-------------|-------------|----------------------------|
| Clearfil SA | 0 mm | 46,70 ^D (2,02) |
| Clearfil SA | 5 mm | 43,38 ^C (3,03) |
| Clearfil SA | 10 mm | 40,90 ^B (1,94) |
| Clearfil SA | chem 5 min | 17,86 ^A (2,84) |
| Clearfil SA | chem 20 min | 42,42 ^{BC} (1,43) |

Bei Clearfil SA wurden vier signifikant unterschiedliche homogene Gruppen festgestellt. Die Härtung mit Abstand von 10 mm und die chemische Härtung nach 20 Minuten zeigten keinen signifikanten Unterschied. Auch die Härtung im Abstand von 5 mm und die chemische Härtung nach 20 Minuten bilden eine Untergruppe.

Tabelle 11: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] Breeze (Standardabweichung)

| | | |
|--------|-------------|---------------------------|
| Breeze | 0 mm | 68,89 ^C (1,05) |
| Breeze | 5 mm | 71,35 ^C (3,77) |
| Breeze | 10 mm | 69,07 ^C (1,37) |
| Breeze | chem 5 min | 6,83 ^A (5,63) |
| Breeze | chem 20 min | 58,24 ^B (1,81) |

Bei dem Befestigungskomposit Breeze erbrachten die Tests drei signifikant unterschiedliche homogene Gruppen. Bei allen Aushärtungsarten mit Licht konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Tabelle 12: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] RelyX Unicem (Standardabweichung)

| | | |
|--------------|-------------|---------------------------|
| RelyX Unicem | 0 mm | 56,44 ^C (2,03) |
| RelyX Unicem | 5 mm | 57,53 ^C (2,25) |
| RelyX Unicem | 10 mm | 55,56 ^C (1,81) |
| RelyX Unicem | chem 5 min | 0,50 ^A (0,98) |
| RelyX Unicem | chem 20 min | 18,64 ^B (4,52) |

Bei RelyX Unicem ergaben sich drei signifikant unterschiedliche homogene Gruppen. Alle Aushärtungsmodi mit Licht befinden sich in der gleichen Untergruppe.

Tabelle 13: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] G-CEM CAPSULE (Standardabweichung)

| | | |
|---------------|-------------|---------------------------|
| G-CEM CAPSULE | 0 mm | 43,32 ^D (3,07) |
| G-CEM CAPSULE | 5 mm | 41,96 ^D (1,40) |
| G-CEM CAPSULE | 10 mm | 39,57 ^C (0,79) |
| G-CEM CAPSULE | chem 5 min | 22,89 ^A (0,95) |
| G-CEM CAPSULE | chem 20 min | 34,63 ^B (0,76) |

Die Untersuchung von G-CEM CAPSULE wies vier signifikant unterschiedliche homogene Gruppen auf. Die Tests ergaben, dass die Polymerisation mit Licht ohne Abstand und mit Abstand von 5 mm in dieselbe Untergruppe fallen.

Tabelle 14: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] multilink automix (Standardabweichung)

| | | |
|-------------------|-------------|---------------------------|
| multilink automix | 0 mm | 74,09 ^D (1,06) |
| multilink automix | 5 mm | 74,29 ^D (0,82) |
| multilink automix | 10 mm | 71,40 ^C (0,91) |
| multilink automix | chem 5 min | 15,92 ^A (5,14) |
| multilink automix | chem 20 min | 67,58 ^B (2,13) |

Vier signifikant unterschiedliche homogene Gruppen konnten bei der Untersuchung von multilink automix ermittelt werden. Hier befinden sich die Polymerisation mit Licht ohne Abstand und mit Abstand von 5 mm in derselben Untergruppe.

Tabelle 15: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] Smart-cem 2 (Standardabweichung)

| | | |
|-------------|-------------|----------------------------|
| Smart-cem 2 | 0 mm | 24,82 ^{BC} (1,80) |
| Smart-cem 2 | 5 mm | 26,63 ^C (1,08) |
| Smart-cem 2 | 10 mm | 22,01 ^B (3,57) |
| Smart-cem 2 | chem 5 min | 8,02 ^A (6,77) |
| Smart-cem 2 | chem 20 min | 33,43 ^D (2,87) |

Bei der Testung von Smart-cem 2 haben sich vier signifikant unterschiedliche homogene Gruppen ergeben. Während die Lichthärtung bei 0 mm und 5 mm keinen signifikanten Unterschied zeigten, sind die Lichthärtung bei 0 mm und 10 mm in einer Untergruppe einzuordnen.

Tabelle 16: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] max-cem Elite (Standardabweichung)

| | | |
|---------------|-------------|----------------------------|
| max-cem Elite | 0 mm | 53,59 ^{BC} (2,07) |
| max-cem Elite | 5 mm | 53,76 ^{BC} (2,70) |
| max-cem Elite | 10 mm | 51,77 ^B (2,08) |
| max-cem Elite | chem 5 min | 30,36 ^A (2,16) |
| max-cem Elite | chem 20 min | 55,45 ^C (1,62) |

Drei signifikant unterschiedliche homogene Gruppen konnten bei der Untersuchung von max-cem Elite ermittelt werden. Keine der drei Lichthärtungen wiesen einen signifikanten Unterschied auf. Die Lichthärtung im Abstand von 0 mm und 5 mm sind mit der chemischen Härtung einer Untergruppe zuzuordnen.

Tabelle 17: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] i-Cem (Standardabweichung)

| | | |
|-------|-------------|---------------------------|
| i-Cem | 0 mm | 61,11 ^C (1,97) |
| i-Cem | 5 mm | 61,75 ^C (3,75) |
| i-Cem | 10 mm | 62,93 ^C (1,52) |
| i-Cem | chem 5 min | 6,27 ^A (1,38) |
| i-Cem | chem 20 min | 39,56 ^B (1,90) |

Bei der Untersuchung von i-Cem wurden drei signifikant unterschiedliche homogene Gruppen ermittelt. Alle drei Lichthärtungen sind in einer Untergruppe zusammengefasst.

Tabelle 18: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) Konversionsrate [%] G-CEM Automix (Standardabweichung)

| | | |
|---------------|-------------|-------------------------|
| G-CEM Automix | 0 mm | 47,08 ^B 2,78 |
| G-CEM Automix | 5 mm | 49,41 ^C 1,10 |
| G-CEM Automix | 10 mm | 45,27 ^B 2,52 |
| G-CEM Automix | chem 5 min | 25,33 ^A 2,92 |
| G-CEM Automix | chem 20 min | 53,01 ^D 2,09 |

Der Test von G-CEM Automix ergab vier signifikant unterschiedliche homogene Gruppen. Die Messungen der Lichthärtung ohne Abstand und im Abstand von 10 mm unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

Der Wert von fünf Prozent Konversionsrate wurde arbiträr als Beginn der Polymerisation definiert. Durch diese Messung soll eine Aussage über die Aushärungszeit der Befestigungskunststoffe bei rein chemischer Aushärtung getroffen werden. Am frühesten beginnt die Aushärtung bei dem Material G-CEM CAPSULE. Sie setzt hier bereits nach 48 Sekunden ein. Am längsten bis zum Beginn der Aushärtung benötigt RelyX Unicem mit 7 Minuten 45 Sekunden. Die Anmischzeit betrug durchschnittlich 15 Sekunden. Diese Zeit sollte zu den angegebenen Zeiten addiert wer-

den, um eine realistische Aussage über den Zeitpunkt des Beginns der Aushärtung treffen zu können.

Tabelle 19: Tukey-HSD-Tests ($\alpha = 0,05$) 5% Konversionsrate (Beginn der Polymerisation) [min] (Standardabweichung)

| | |
|-------------------|---------------------------|
| G-CEM CAPSULE | 0,48 ^A (0,35) |
| Dentin Build | 1,12 ^{AB} (0,34) |
| max-cem Elite | 2,24 ^{BC} (0,14) |
| multilink automix | 2,60 ^C (0,66) |
| Clearfil SA | 2,70 ^C (0,60) |
| G-CEM Automix | 2,89 ^C (0,40) |
| Breeze | 4,44 ^D (0,84) |
| i-Cem | 4,45 ^D (0,16) |
| Smart-cem 2 | 4,46 ^D (0,81) |
| RelyX Unicem | 7,45 ^E (1,19) |

Bei der Testung der fünf Prozent Konversionsrate sind fünf signifikant unterschiedliche homogene Gruppen ermittelt worden. Der Test ergab, dass sieben von zehn Befestigungskompositen auf zwei Untergruppen verteilt sind. Die Materialien max-cem Elite, multilink automix, Clearfil SA und G-CEM Automix fallen in eine Gruppe, deren Polymerisation nach zwei bis drei Minuten beginnt. Breeze, i-Cem und Smart-cem 2 befinden sich in der anderen Gruppe. Ihre Polymerisation setzt nach vier bis fünf Minuten ein.

4.4. Zwischensubjekteffekte

Aus den folgenden Tabellen ist der Einfluss der Parameter ersichtlich. Bei allen nachstehenden Tabellen war der Einfluss der angegebenen Parameter signifikant ($\alpha = 0,05$).

4.4.1. Mechanische Eigenschaften

4.4.1.1. Universalhärtemessverfahren

Die größte Auswirkung auf den Elastizitätsmodul und auf die Vickershärte haben das Material und die Füllkörperanteile sowohl volumen- als auch gewichtsanteilig. Einfluss auf das Kriechen nehmen das Material und der Volumenanteil der Füllkörper. Welches Material verwendet wird und die Füllkörperanteile (volumen- wie auch gewichtsanteilig) beeinflussen wiederum das Verhältnis der elastischen zur gesamten Deformationsarbeit.

Tabelle 20: Einfluss der Parameter beim Universalhärtemessverfahren [μ^2_p -Wert]
 $p < 0,05$

| | E | HV | Cr | W_e/W_{tot} |
|---------------------------|------|------|------|---------------|
| Material | 0.89 | 0.87 | 0.55 | 0.63 |
| Typ | 0.09 | 0.19 | 0.09 | 0.11 |
| Distanz | 0.06 | 0.12 | 0.02 | 0.05 |
| Füllkörper Volumenanteil | 0.71 | 0.60 | 0.40 | 0.44 |
| Füllkörper Gewichtsanteil | 0.73 | 0.63 | 0.29 | 0.42 |

Material (die 10 Befestigungskunststoffe im Vergleich)

Typ (selbststützend bzw. konventionell)

Distanz (Abstand der Polymerisationslampe zum Prüfkörper 0 mm, 5 mm, 10 mm bzw. Dunkelhärtung)

E (Elastizitätsmodul)

HV (Vickershärte)

Cr (Kriechen)

W_e/W_{tot} (Verhältnis der elastischen zu gesamten Deformationsarbeit)

4.4.1.2. Drei-Punkt-Biegeversuch

Eine große Auswirkung auf den Elastizitätsmodul, der im Drei-Punkt-Biegeversuch gemessen wurde, haben das Material und der Füllkörperanteil, sowohl volumenanteilig als auch gewichtsanteilig. Den größten Einfluss auf die Biegefestigkeit haben das Material und der Volumenanteil der Füllkörper.

Tabelle 21: Einfluss der Parameter beim Drei-Punkt-Biegeversuch [μ^2_p -Wert]
 $p < 0,05$

| | E | Biegefestigkeit |
|---------------------------|------|-----------------|
| Material | 0,74 | 0,72 |
| Belichtung | 0,13 | 0,06 |
| Füllkörper Volumenanteil | 0,71 | 0,71 |
| Füllkörper Gewichtsanteil | 0,63 | 0,51 |

Material (die 10 Befestigungskunststoffe im Vergleich)

Belichtung (lichtpolymerisiert bzw. Dunkelhärtung)

Volumenanteil der Füllkörper

Gewichtsanteil der Füllkörper im Biegeversuch

E (Elastizitätsmodul)

4.4.2. Monomer Umsatzrate

Bei der Messung der Konversionsrate nach fünf Minuten geht der größte Einfluss von Belichtung und Distanz aus.

Tabelle 22: Einfluss der Parameter bei der Messung der Konversionsrate nach 5 Minuten [μ^2_p -Wert] $p < 0,05$

| | KR 5 min |
|---------------------------|----------|
| Material | 0,34 |
| Belichtung | 0,49 |
| Distanz | 0,50 |
| Typ | 0,18 |
| Füllkörper Volumenanteil | 0,24 |
| Füllkörper Gewichtsanteil | 0,34 |

Material (die 10 Befestigungskunststoffe im Vergleich)
Belichtung (lichtpolymerisiert bzw. Dunkelhärtung)
Distanz (Abstand der Polymerisationslampe zum Prüfkörper 0 mm, 5 mm, 10 mm
bzw. Dunkelhärtung)
Typ (selbststätzend bzw. konventionell)

Das Material und die Füllkörper (Volumen- und Gewichtsanteil) beeinflussen die
Messung der Konversionsrate nach 20 Minuten am meisten.

Tabelle 23: Einfluss der Parameter bei der Messung der Konversionsrate nach
20 Minuten [μ^2_p -Wert] $p < 0,05$

| | KR 20 min |
|---------------------------|-----------|
| Material | 0,98 |
| Typ | 0,51 |
| Füllkörper Volumenanteil | 0,85 |
| Füllkörper Gewichtsanteil | 0,98 |

Material (die 10 Befestigungskunststoffe im Vergleich)
Typ (selbststätzend bzw. konventionell)

5. Diskussion

In der vorliegenden Studie werden acht selbstätzende dualhärtende und zwei konventionelle dualhärtende Befestigungskomposite miteinander verglichen.

Durch die unterschiedlichen Abstände der Polymerisationslampe zu den Prüfkörpern kann ein Vergleich des Einflusses von Licht auf die mechanischen Eigenschaften der Befestigungskomposite vorgenommen werden. Außerdem kann ermittelt werden, wie effektiv die Dunkelhärtung bei dualhärtenden Befestigungskunststoffen im Vergleich zu den polymerisierten Befestigungskunststoffen ist. Dadurch, dass die Konversionsrate zu den gleichen Polymerisationsbedingungen wie die mechanischen Eigenschaften getestet wird, kann analysiert werden, inwieweit der Grad der Polymerisation Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften nimmt. Ein weiteres wichtiges Kriterium für den praktischen Einsatz der Befestigungskomposite ist der Zeitpunkt, an dem die Kunststoffe bei Dunkelhärtung anfangen, zu polymerisieren. Zudem kann dadurch die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Anteil der Füllkörper (Volumen und Gewichtsprozent) erforscht werden.

Bei dem Universalhärtemessverfahren zeigen sich in Bezug auf den Elastizitätsmodul vier Verhaltensmuster für die unterschiedlichen Materialien in Abhängigkeit von der Polymerisationsart:

1. Befestigungskunststoffe, deren Elastizitätsmoduln nur gering von der applizierten Lichtmenge beeinflusst werden. Beispiele dafür sind Dentin Build und Breeze.
2. Befestigungskunststoffe, die lediglich eine geringe Reaktion auf die applizierte Lichtmenge zeigen. Allerdings ergeben sich deutliche Änderungen der Elastizitätsmoduln, wenn eine rein chemische Härtung (Dunkelhärtung) erfolgt. Clearfil SA, max-cem Elite und i-Cem zeigen dieses Verhalten.

3. Befestigungskunststoffe, die deutliche Effekte auf die applizierte Lichtmenge zeigen. Die Änderungen bei der chemischen Härtung sind jedoch gering. Als Beispiele zu nennen sind hier Smart-cem 2 und G-CEM Automix.
4. Befestigungskunststoffe, bei denen sowohl die applizierte Lichtmenge als auch die chemische Aushärtung deutliche Abweichungen der Elastizitätsmoduln bewirken. RelyX Unicem, multilink automix und G-CEM CAPSULE folgen diesem Muster.

Das Verhalten der Befestigungskunststoffe bei der Vickershärte beschränkt sich lediglich auf zwei Muster:

1. Die Vickershärte von Clearfil SA, i-Cem, max-cem Elite, Breeze, G-CEM CAPSULE ändert sich nur wenig unabhängig davon, wie groß der Abstand der Polymerisationslampe zum Prüfkörper ist. Wenn aber ganz ohne Licht ausgehärtet wird, sinkt die Vickershärte der Kunststoffe deutlich ab.
2. Bei G-CEM Automix, Smart-cem 2, multilink automix und RelyX Unicem ändert sich die Vickershärte sowohl bei unterschiedlichen Abständen als auch bei der Aushärtung ohne Licht.

Das Kriechen der Befestigungskomposite wirkt sich negativ auf den klinischen Erfolg der eingesetzten Restaurationen aus [37]. Mangelnde Lichthärtung der Materialien oder Lösungsmittel wie Wasser, Speichel oder Alkohol können das Kriechen der Materialien erhöhen [131]. Im Gegensatz dazu reduziert ein höherer Anteil von Füllkörpern diesen Vorgang [132].

Die Werte des Kriechens liegen prinzipiell bei der Dunkelhärtung höher. Folgende Muster sind zu erkennen:

1. Geringe Auswirkung der Lichtmenge auf das Kriechen der polymerisierten und chemisch gehärteten Befestigungskomposite. Beispiele dafür sind Dentin Build, G-CEM Automix, Smart-cem 2, Breeze.
2. Geringe Auswirkung der Lichtmenge auf das Kriechen der polymerisierten Befestigungskunststoffe, aber höhere Werte der chemisch gehärteten Be-

festigungskunststoffe. Beispiele hierfür sind RelyX Unicem, G-CEM CAPSULE, multilink automix und max-cem Elite.

3. Geringe Auswirkung der Lichtmenge auf das Kriechen der polymerisierten Befestigungskomposite und geringere Werte der chemisch gehärteten Befestigungskomposite. Beispiele sind Clearfil SA und i-Cem.

Es zeigen sich vier unterschiedliche Auswirkungen des Lichtes auf W_e/W_{tot} der Befestigungskunststoffe:

1. Geringe Auswirkung der Lichtmenge auf die polymerisierten und chemisch gehärteten Befestigungskomposite. Beispiele sind Dentin Build und i-Cem.
2. Geringe Auswirkung der Lichtmenge auf die polymerisierten Befestigungskomposite, geringere Werte der chemisch gehärteten Befestigungskunststoffe. Beispiele dafür sind Breeze, multilink automix, Clearfil SA.
3. Deutliche Auswirkung der Lichtmenge auf die polymerisierten Befestigungskunststoffe, aber nur geringe Auswirkung auf die chemisch gehärteten Befestigungskomposite. Ein Beispiel dafür ist Smart-cem 2.
4. Deutliche Auswirkung der Lichtmenge auf die polymerisierten und chemisch gehärteten Befestigungskunststoffe. Beispiele dafür sind RelyX Unicem, max-cem Elite, G-CEM Automix und G-CEM CAPSULE.

Generell zeigt sich, dass durch die Lichthärtung der Elastizitätsmodul steigt. Dementsprechend können die Kunststoffe höheren Kräften standhalten, ohne sich plastisch zu verformen. Das äußert sich auch in dem Quotienten W_e/W_{tot} , der den elastischen Anteil der Verformungsarbeit dem der gesamten Verformungsarbeit gegenüberstellt.

Die Werte des Elastizitätsmoduls der lichtgehärteten Prüfkörper, die in einem Drei-Punkt-Biegeversuch gemessen wurden, waren höher als die der rein chemisch gehärteten. Ausnahmen sind Dentin Build und Breeze, die vergleichbare Ergebnisse mit und ohne Lichtpolymerisation liefern. Dies konnte auch in den Studien von Saskalauskaite et al. und von Cadenaro et al. [45, 53] gezeigt werden.

Dagegen zeigt sich bei der Biegefestigkeit ein ambivalentes Bild. Bei den Befestigungskompositen i-Cem, Smart-cem 2, Clearfil SA und multilink automix sinkt der

Wert, wenn ohne Licht gehärtet wird. Alle anderen Befestigungskunststoffe wiesen bei der chemischen und der Lichthärtung ähnliche Werte auf.

Reduzierte mechanische Eigenschaften wirken sich negativ auf die Widerstandskraft des Befestigungskunststoffes aus. Damit können die Befestigungskunststoffe auch den Kräften, denen prothetische Restaurationen ausgesetzt sind, schlechter widerstehen [133]. Die mechanischen Eigenschaften der Komposite hängen von der Struktur und der Menge der Füllkörper und der Polymermatrix und von deren Qualität und Grad der Vernetzung ab [134].

Es hat sich gezeigt, dass die mechanischen Eigenschaften der Befestigungskomposite mit deren Haftwerten korrelieren. Die Haftwerte von RelyX Unicem an Aluminiumoxydkeramik, leuzitverstärkter Keramik, Lithiumdisilikatkeramik und Zirkonkeramik waren ungefähr doppelt so hoch, wenn der Befestigungskunststoff polymerisiert wurde [8, 135]. Auch wenn die Elastizitätsmoduln, die in den Tests der vorliegenden Studie ermittelt wurden, und die Haftung von RelyX Unicem, multilink automix [136] und max-cem Elite [120] verglichen werden, ist dieser Zusammenhang erkennbar.

Bezüglich der Schrumpfung selbstätzender Befestigungskomposite ist zunächst anzumerken, dass sie von den Klinikern berücksichtigt werden sollte, da sie maßgeblich die Qualität des Randspaltes beeinflusst. Die Unterschiede bei der Schrumpfung der selbstätzenden Befestigungskomposite sind jedoch relativ groß. Einige der selbstätzenden Befestigungskomposite (z. B. RelyX Unicem) können durchaus als Alternative zu konventionellen Befestigungskompositen gesehen werden [92].

Spinell et al. [92] empfehlen ein zweizeitiges Vorgehen, um die Schrumpfung zu vermindern. Das bedeutet, dass bei den selbstätzenden Befestigungskompositen erst nach einer Wartezeit mit der Lichthärtung begonnen werden sollte. Allerdings wird dieses Konzept durch die klinischen Verhältnisse im Mund erschwert.

Befestigungskunststoffe mit guten mechanischen Eigenschaften, hoher Belastbarkeit und geringem Randspalt sind im klinischen Alltag langlebig und erfolgreich [137].

Die Bedeutung der reduzierten Lichtmenge zeigt sich, wenn die selbststützenden Befestigungskomposite im täglichen Einsatz unter klinischen Bedingungen betrachtet werden. Unter prothetischen Restaurationen und in Wurzelkanälen wird der Zugang für die Polymerisationslampe erschwert oder sogar verhindert. Die Abschwächung der Lichtpolymerisation hängt von der Schichtstärke [138-141], der Farbe [83], der chemischen Zusammensetzung, der Keramikart, der Struktur und Lage von Defekten sowie der Porosität der Materialien des Zahnersatzes ab [140-142]. Auch die Farbe der Befestigungskomposite wirkt sich auf deren mechanische Eigenschaften aus [143]. Auch durch einen größeren Abstand zwischen Befestigungskunststoff und Polymerisationslampe wird die Lichtmenge ebenfalls reduziert. Im Vergleich zum direkten Kontakt zwischen Polymerisationslampe (Leistung: 1226 mW/cm^2) und Befestigungskunststoff schwächt sich die Lichtmenge im Abstand von 5 mm auf 57 Prozent und im Abstand von 10 mm auf 22 Prozent der Leistung ab [144].

Außerdem verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften und die Wasseraufnahme der Befestigungskomposite erhöht sich bei schlechtem Konversionsgrad [145].

Bei verminderter Lichtzufuhr sollte die Verwendung von selbststützenden Befestigungskompositen kritisch betrachtet werden. Bei reduzierten Lichtmengen zeigen die konventionellen Befestigungskomposite bessere mechanische Eigenschaften. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den Materialklassen der selbststützenden und der konventionellen Befestigungskomposite gering. Dies zeigt auch die Studie von Piwowarczyk et al. [52], in der eine ähnliche Untersuchung durchgeführt wurde. Zusätzlich muss betont werden, dass die Schwankungsbreite der Werte der selbststützenden Befestigungskomposite groß ist. So haben einige selbststützende Befestigungskomposite wie G-CEM CAPSULE und RelyX Unicem vergleichbare bzw. zum Teil bessere mechanische Eigenschaften als die konventionellen Befestigungskomposite Dentin Build oder multilink automix.

Auffällig ist bei den Befestigungskunststoffen, die geringe Sensibilität der mechanischen Eigenschaften gegenüber Licht aufweisen, dass ihre chemische Zusammensetzung denen der konventionellen Kompositen ähnelt. Sie bestehen unter anderem aus einer Mischung von Bis-GMA und UDMA Monomeren (Tabelle 1).

Bei Dentin Build, das zu den konventionellen Befestigungskompositen zählt, zeigt sich noch deutlicher, wie wenig sich die verminderte Lichthärtung auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Dentin Build weist einen höheren Anteil an Füllkörpern, sowohl volumenanteilig als auch gewichtsanteilig, auf. Auch andere Autoren stellen fest, dass sich ein hoher Füllkörperanteil in guten mechanischen Eigenschaften äußert [134, 146].

Die schlechteren Konversionsraten der chemisch gehärteten Befestigungskomposite, bei denen nur eines der beiden Initiatorsysteme aktiviert wird, könnten zu Inhomogenität führen. Dies wiederum könnte instabilere Areale in der Kunststoffstruktur produzieren und somit Schwachstellen in der Kunststoffstruktur zur Folge haben [145, 147]. Diese Vorgänge bewirken letztlich eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Der geringere Polymerisationsgrad der selbstätzenden Befestigungskomposite bei Dunkelhärtung führt zu einer höheren Konzentration von ungebundenen Restmonomeren in der ausgehärteten Kunststoffschicht. Dementsprechend ist die Abgabe der Restmonomere an das umliegende Gewebe [101, 148] und die toxische Wirkung auf das Gewebe erhöht. Es können Allergien und Reizungen der Mundschleimhaut und der Pulpa ausgelöst werden [92, 149-151]. Diese schädigende Wirkung schwächt sich jedoch stetig ab, bis sie nach sechs Wochen vollkommen verschwindet [12, 151, 152].

Eine Erhöhung des Konversionsgrades kann durch eine Verlängerung der Belichtungszeit mit der Polymerisationslampe bei eingeschränkter Lichtzufuhr bewirkt werden [83].

Bei den Messungen der Konversionsrate bei Dunkelhärtung zeigen die selbstätzenden Befestigungskomposite und die konventionellen Befestigungskomposite deutlich schlechtere Ergebnisse als bei lichtpolymerisierten Befestigungskunststoffen. Zusätzlich sinken die Messergebnisse der Befestigungskomposite Dentin Build, Clearfil SA, Smart-cem 2, G-CEM CAPSULE und G-CEM Automix bei reduzierter Lichtmenge ab. Ähnliche Ergebnisse konnten auch in anderen Studien ermittelt werden [79, 153-155]. Dennoch hat sich in der vorliegenden Untersuchung

gezeigt, dass die chemische Härtung zwischen fünf Minuten und 20 Minuten weiterhin deutlich ansteigt. Auch wenn die Befestigungskomposite mit Licht gehärtet werden, ist die Polymerisation noch nicht abgeschlossen. Der Konversionsgrad steigt weiter, sowohl bei den selbstätzenden Befestigungskompositen als auch bei den konventionellen Befestigungskompositen [81].

Es bleibt noch zu untersuchen, wie sich die Kunststoffe im Vergleich von Licht- und Dunkelhärtung nach längerer Zeit verhalten, um abzuklären, inwieweit bzw. ob sich die Konversionsraten mit der Zeit ausgleichen.

Die Standardmessung der Konversionsrate erfolgte nach fünf Minuten. In der vorliegenden Untersuchung hat sich gezeigt, dass die meisten Befestigungskunststoffe bei Dunkelhärtung erst nach fünf Minuten anfangen zu polymerisieren (definiert als fünf Prozent Konversionsrate), das selbstätzende Befestigungskomposit RelyX Unicem sogar erst nach sieben Minuten. Aus diesem Grund wurde die Messung in dieser Studie bei Dunkelhärtung auf 20 Minuten verlängert. Besonders auffällig sind die Messwerte von i-Cem und RelyX Unicem, die bei der Dunkelhärtung deutlich schlechtere Konversionsraten erzielen. RelyX Unicem hat mit 18,64 Prozent Konversionsrate (chemisch nach 20 Minuten) den geringsten Wert in der Messung der vorliegenden Arbeit. In der Studie von Moraes et al. [155] hatte RelyX Unicem ähnlich schlechte Ergebnisse bei der Dunkelhärtung erzielt.

Die Messungen der Konversionsrate haben in dieser Untersuchung bei Raumtemperatur stattgefunden. Der Hersteller 3M Espe von RelyX Unicem weist darauf hin, dass durch eine Erhöhung der Temperatur auf Körpertemperatur ein besserer Konversionsgrad erreicht werden könnte. Diese Aussage wird untermauert von der Studie von Arrais et al. [82]. In dieser wird festgestellt, dass es durch Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf Körpertemperatur sowohl bei den selbstätzenden Befestigungskompositen als auch bei den konventionellen Befestigungskompositen zu einer signifikanten Erhöhung der Konversionsrate kommt [82]. Die Messung der Konversionsrate war die einzige, die in Echtzeit erfolgte; sie kann aus technischen Gründen nicht bei Körpertemperatur durchgeführt werden.

Die Prüfkörper für die mikromechanischen Eigenschaften und die Festigkeit (Drei-Punkt-Biegeversuch) sind eine Woche lang bei 37 °C gelagert worden, bevor die Messung stattgefunden hat. So konnte die Körpertemperatur über eine Woche auf

die Kunststoffprüfkörper einwirken. Das Argument der Hersteller darf somit zumindest für die hier durchgeführten Messungen, außer der Messung der Konversionsrate, entkräftet werden.

Aufgrund der mangelnden Angaben der Hersteller zu den Initiatorsystemen ist es schwierig, eine Aussage über das Verhalten der selbstätzenden Befestigungskomposite zu treffen. Die Qualität der Initiatoren und Katalysatoren im Befestigungskunststoff wirkt sich positiv auf die Art und die Qualität des Polymerisationsvorganges aus [156, 157]. Für den klinischen Alltag ist es jedoch ratsam ein Befestigungskomposit zu wählen, der auch mit geringem oder keinem Licht gute mechanische Eigenschaften aufweist.

Kritisch zu betrachten ist, dass die Prüfkörper in dieser Untersuchung ohne Kontakt mit Zahnhartsubstanz ausgehärtet wurden. Insofern hatten die Kunststoffe nicht die Möglichkeit, mit dem Hydroxylapatit der Zahnhartsubstanz zu reagieren und zu neutralisieren [7, 44]. Dies könnte zu schlechteren Konversionsraten führen. Die Aushärtungsreaktion und die Konversionsrate der selbstätzenden Befestigungskomposite verschlechtern sich durch einen niedrigen pH-Wert im Befestigungskunststoff [158]. Der pH-Wert wird jedoch durch die multifunktionellen, sauren Monomere gesenkt, die unbedingt notwendig sind, um die Konditionierung der Zahnhartsubstanz zu erreichen. Ohne diese Konditionierung wäre eine Haftung der Befestigungskomposite unmöglich. Die sauren Monomere können das Initiatorsystem, das auf Campherchinon basiert und mit der Polymerisationslampe angeregt wird, beeinträchtigen [48, 159-162]. Auch das Amin-Peroxid-Initiatorsystem, welches häufig für die chemische Aushärtung der Befestigungskunststoffe verwendet wird, kann durch ein saures Milieu behindert werden [79, 163, 164]. Die Säuren werden durch das Anlösen der Füllkörper, die in der Regel aus Gläsern bestehen, zum Teil neutralisiert. Die restlichen sauren Monomere werden beim Auftragen auf den Zahn von der Zahnhartsubstanz neutralisiert. Insofern könnte die vorliegende Messung durch die nicht neutralisierten Säuren in den Befestigungskunststoffen verfälscht worden sein, die wiederum zu einer Verschlechterung des Polymerisationsgrades führen könnten [44, 146, 165, 166]. Zudem haben Studien von Han et al. [121] gezeigt, dass die Befestigungskunststoffe unterschiedliche saure Mono-

mere und dementsprechend unterschiedliche pH-Werte aufweisen. Die pH-Werte schwankten zwischen 1,8 und 5. Um dieser Problematik zu entgehen, könnten die Initiatorsysteme auch durch Zusätze, wie zum Beispiel Barbitursäuren [167], Ascorbinsäuren [168], Sulfonsäuren [169] oder Kombinationen davon mit dem Amin Peroxyd Initiatorsystem [170], unempfindlicher gemacht werden. Einige Autoren empfehlen, um dieses Problem zu umgehen, den Befestigungskunststoffen Natriumarylsulfate (wie bei RelyX Unicem [171]) oder Arylborate hinzuzufügen [79, 172]. Bei dem Befestigungskomposit max-cem Elite wird ein aminfreier Redox-Initiator verwendet, der nicht vom pH-Wert des Kunststoffes beeinflusst wird [173].

Die Weibullanalyse wird häufig in der Qualitätssicherung angewendet und ist eine Möglichkeit, die Bruchwahrscheinlichkeit theoretisch darzustellen [130].

In der Messung hat sich gezeigt, dass deutliche Unterschiede zwischen den Materialien bestehen. Es kann jedoch kein einheitliches Bild erkannt werden, welcher der Aushärtemodi (chemisch oder polymerisiert) zu einem zuverlässigeren Ergebnis führt.

Bei dem Test der Zwischensubjekteffekte zeigt sich bei allen Gesichtspunkten, die in dieser Studie untersucht wurden (Konversionsrate nach fünf Minuten ausgenommen), ein starker Einfluss des Materials. Es ist für den Praktiker äußerst wichtig, das selbstätzende Befestigungskomposit überlegt auszuwählen, da es große Unterschiede zwischen den jeweiligen Kunststoffen gibt.

Alle mikro- und makromechanischen Eigenschaften werden stark durch das Material und die Menge der Füllkörper (Volumen und Gewicht) beeinflusst.

Der Einfluss auf die Konversionsrate nach fünf Minuten wird ausschließlich von der Lichtmenge (0 mm, 5 mm, 10 mm, Dunkelhärtung) ausgeübt. Der starke Einfluss des Lichtes ist nicht verwunderlich, da nach fünf Minuten die chemische Härtung der Befestigungskunststoffe noch nicht abgeschlossen ist. Dies ändert sich, wenn die Konversionsrate nach 20 Minuten bei rein chemischer Härtung betrachtet wird. Hier spielen das Material und der Anteil der Füllkörper sowohl in Volumenprozent als auch in Gewichtsprozent eine Rolle.

In Tabelle 21 und 22 ist dargestellt, wie stark der Einfluss der Füllkörper (Volumen und Gewichtsprozent) auf die mechanischen Eigenschaften ist. Um die Wirkung der Füllkörper auf die mechanischen Eigenschaften zu veranschaulichen, bietet es sich an, die Befestigungskomposite G-CEM CAPSULE und G-CEM Automix, die beide vom selben Hersteller stammen, näher zu betrachten. Werden die Zusammensetzungen verglichen, zeigt sich, dass G-CEM Automix einen signifikant geringeren Füllkörpergehalt (Volumen und Gewichtsprozent) hat. Bei der Messung der mechanischen Eigenschaften ist G-CEM Automix dem G-CEM CAPSULE unterlegen. Die mechanischen Eigenschaften der Befestigungskunststoffe werden einerseits durch die Zusammensetzung und Struktur der Kunststoffmatrix beeinflusst und andererseits dadurch, wie gut die Füllkörper in der Kunststoffmatrix eingebunden sind und wie gut sie in der Matrix haften (Silanisierung). Durch Mikrodefekte, wie zum Beispiel Blasen, nicht silanisierte Füllkörper und Agglomerate, die durch Fehler in der Verarbeitung entstehen, werden die mechanischen Eigenschaften zusätzlich negativ beeinflusst [145, 147].

Die selbstätzenden Befestigungskomposite haben auch bei Zahnbürstenabrasions-tests gute Haltbarkeit gezeigt. Lediglich bei dem ACTA-Test zeigen sie im Vergleich zu konventionellen Befestigungskompositen und fließfähigen Kompositen einen stärkeren Abrieb. Sechs der von Belli et al. [90] getesteten Befestigungskunststoffe wurden auch in der vorliegenden Studie untersucht (i-Cem, max-cem Elite, Smart-cem 2, G-CEM CAPSULE, RelyX Unicem, Clearfil SA).

Wenn die Alterung der Befestigungskomposite nach Lagerung in Wasser und thermischer Belastung verglichen wird, zeigen die selbstätzenden Befestigungskomposite mindestens so gute Ergebnisse wie die klinisch erprobten und erfolgreichen kunststoffmodifizierten Glasionomerzemente. Wenn jedoch erhöhte Anforderungen an die Haftung gestellt werden etwa, wenn hohe Widerstandsfähigkeit erwünscht ist oder die Haftfläche einen hohen Zahnschmelzanteil aufweist, sind nach wie vor die konventionellen Befestigungskomposite (etch-and-rinse Systeme) das Mittel der Wahl. Vier der in der Studie von Adcock [21] getesteten Kunststoffe dieser Art wurden auch in dieser Studie untersucht (multilink automix, max-cem Elite, RelyX Unicem, Smart-cem 2).

Unsere Studie beschränkt sich auf eine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften und des Konversionsgrades der selbstadhäsiven dualhärtenden Befestigungskomposite. Natürlich lässt sich aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften keine Aussage darüber treffen, wie langlebig und sicher ein Zahnersatz im Mund befestigt werden kann. Weitere Größen, wie die Haftkraft am Dentin, Schmelz und an verwendeten Restaurationen, die Gefahr der Mikrosprungbildung, das Auswaschen und die Dichtigkeit am Kronenrand, die Polymerisationsschrumpfung und das Auslösen möglicher Überempfindlichkeitsreaktionen beim Patienten, sind wichtige Parameter zur Gesamtbeurteilung der Materialien. Um Antwort darauf zu finden, inwieweit diese Größen Einfluss auf die hier getesteten Prozesse nehmen, sind weitere Untersuchungen notwendig. Allerdings bilden die mechanischen Eigenschaften die Grundlage, auf der weitere klinische Ergebnisse erklärt und beurteilt werden können.

Einige Autoren vertreten die Meinung, dass selbstätzende Befestigungskomposite vergleichbar gute klinische Ergebnisse aufweisen wie konventionelle Befestigungskomposite [31, 62]. Durch die einfache Handhabung und die geringe Fehleranfälligkeit bei der Anwendung sind selbstätzende Befestigungskomposite eine gute Alternative zu anderen Befestigungskunststoffen [44, 63]. Dies gibt dem Anwender die Sicherheit, zu einem guten Ergebnis zu gelangen [174].

6. Zusammenfassung

Die selbstadhäsiven dualhärtenden Befestigungskomposite werden von den Herstellern als universell einsetzbare Befestigungskunststoffe dargestellt. Speziell im Hinblick auf die rein chemische Aushärtung war es daher das Ziel dieser Arbeit, individuelle Unterschiede im Vergleich zur dualen Aushärtung herauszuarbeiten. Zu diesem Zweck wurden acht handelsübliche selbstadhäsive dualhärtende Befestigungskomposite untersucht. Als Referenz wurden zwei handelsübliche dualhärtende Befestigungskomposite verwendet, die jedoch ein zusätzliches Haftvermittlungssystem und eine Vorbehandlung der Zähne benötigen. Untersucht wurden die makromechanischen (Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit) ebenso wie die mikromechanischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul, Vickershärte, Kriechen, Verhältnis der plastischen Verformungsarbeit zur gesamten Verformungsarbeit) und der Konversionsgrad der Kunststoffe. Es zeigt sich, dass zwischen den verschiedenen Materialien große Unterschiede der Konversionsraten und mechanischen Eigenschaften bestehen. Auch zeigen die einzelnen Kunststoffe bei den unterschiedlichen Aushärtungsmodi große Unterschiede bezüglich der Konversionsrate und ihrer Eigenschaften. Zu erkennen sind vier Verhaltensmuster der Befestigungskunststoffe:

1. Befestigungskunststoffe, bei denen die applizierte Lichtmenge geringe Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften zeigt (Breeze).
2. Befestigungskunststoffe, bei denen die applizierte Lichtmenge geringe Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften zeigt, allerdings deutliche Änderungen der mechanischen Eigenschaften erkennbar sind, wenn eine rein chemische Härtung (Dunkelhärtung) erfolgt (Clearfil SA, max-cem Elite und i-Cem).
3. Befestigungskunststoffe, bei denen die applizierte Lichtmenge deutliche Abweichungen auf die mechanischen Eigenschaften zeigt und sowohl unterschiedlich applizierte Lichtmengen als auch chemische Aushärtung Veränderungen bewirken (RelyX Unicem und G-CEM CAPSULE).

4. Befestigungskunststoffe, bei denen die applizierte Lichtmenge deutliche Effekte bewirkt, bei denen die Änderungen durch die chemische Härtung jedoch gering sind (Smart-cem 2 und G-CEM Automix).

Da bei einigen Befestigungskompositen die chemische Aushärtung erst nach sieben Minuten beginnt, sollte dem Kunststoff vor der Weiterbearbeitung des Zahnersatzes genügend Zeit gegeben werden.

Als weiteres Ergebnis konnte in der vorliegenden Studie ein signifikanter Einfluss des Füllkörperanteils in der Kunststoffmatrix nachgewiesen werden. Dieser hatte einen Effekt in Bezug auf den Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit ebenso wie auf den Elastizitätsmodul der mikromechanischen Eigenschaften, die Vickershärte und die Konversionsrate nach fünf und 20 Minuten.

Einige der selbstätzenden Befestigungskomposite (Breeze und G-CEM CAPSULE) liefern Ergebnisse, die mit denen der konventionellen Befestigungskomposite vergleichbar sind. Daher stellen einige der selbstätzenden Befestigungskomposite eine empfehlenswerte Möglichkeit für den klinischen Alltag dar. Festgestellt werden konnte, dass die mechanischen Eigenschaften dieser generell besser sind, wenn die selbstätzenden Befestigungskomposite mit Licht ausgehärtet werden. Deshalb sollten, wo immer es möglich ist, diese Befestigungskunststoffe dual aushärten. Ein weiterer großer Vorteil dieser Materialien, der nicht außer Acht gelassen werden sollte, ist ihre einfache Applizierung. Diese führt nicht nur dazu, Zeit einsparen zu können, sondern reduziert auch die Fehleranfälligkeit des Eingliederns. In Folge davon ist ein sichereres Ergebnis zu erwarten. Unter Umständen könnten dadurch die teilweise geringere bzw. vergleichbare Haftung und ungünstige mechanische Eigenschaften der selbstätzenden Befestigungskomposite wettgemacht werden. In jedem Fall bieten sie eine Alternative zu den Befestigungsmaterialien, die schon lange in der Zahnmedizin etabliert sind.

7. Literaturverzeichnis

1. El Zohairy, A.A., et al., *Effect of conditioning time of self-etching primers on dentin bond strength of three adhesive resin cements*. Dental Materials, 2005. **21**(2): p. 83-93.
2. De Munck, J., et al., *Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin*. Dental Materials, 2004. **20**(10): p. 963-71.
3. Yang, B., et al., *Micro-tensile bond strength of three luting resins to human regional dentin*. Dental Materials, 2006. **22**(1): p. 45-56.
4. Hikita, K., et al., *Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin*. Dental Materials, 2007. **23**(1): p. 71-80.
5. Al-Assaf, K., et al., *Interfacial characteristics of adhesive luting resins and composites with dentine*. Dental Materials, 2007. **23**(7): p. 829-39.
6. Amaral, R., et al., *Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: the effect of surface conditioning*. Dental Materials, 2006. **22**(3): p. 283-290.
7. Gerth, H.U., et al., *Chemical analysis and bonding reaction of RelyX Unicem and Bifix composites - a comparative study*. Dental Materials, 2006. **22**(10): p. 934-941.
8. Piwowarczyk, A., et al., *Long-term bond between dual-polymerizing cementing agents and human hard dental tissue*. Dental Materials, 2007. **23**(2): p. 211-217.
9. Cantoro, A., et al., *Influence of ultrasound application on inlays luting with self-adhesive resin cements*. Clinical Oral Investigations, 2011. **15**(5): p. 617-23.
10. Piwowarczyk, A., J. Bregula, and H.-C. LAUER, *Bond strength of self-adhesive cementing agents to dentin and enamel*. Journal of Dental Research 2007. **86**(Letter B).
11. Holderegger, C., et al., *Shear bond strength of resin cements to human dentin*. Dental Materials, 2008. **24**(7): p. 944-50.
12. Mazzitelli, C., et al., *Effect of simulated pulpal pressure on self-adhesive cements bonding to dentin*. Dental Materials, 2008. **24**(9): p. 1156-63.
13. Zicari, F., et al., *Bonding effectiveness and sealing ability of fiber-post bonding*. Dental Materials, 2008. **24**(7): p. 967-77.
14. Hiraishi, N., et al., *Effect of pulpal pressure on the microtensile bond strength of luting resin cements to human dentin*. Dental Materials, 2009. **25**(1): p. 58-66.
15. Hiraishi, N., et al., *Effect of 2% chlorhexidine on dentin microtensile bond strengths and nanoleakage of luting cements*. Journal of dentistry 2009. **37**(6): p. 440-8.
16. Lührs, A.K., et al., *Shear bond strength of self-adhesive resins compared to resin cements with etch and rinse adhesives to enamel and dentin in vitro*. Clinical oral investigations 2010. **14**(2): p. 193-9.
17. Zhang, C. and M. Degrange, *Shear bond strengths of self-adhesive luting resins fixing dentine to different restorative materials*. Journal of biomaterials science, 2010. **21**(5): p. 593-608.
18. Kadam, P., et al., *Shear bond strength of self-adhesive cements to enamel and dentin* Journal of Dental Ressearch, 2008. **87**(Spec Iss B)(0385).
19. Oyague, R.C., et al., *Effect of water aging on microtensile bond strength of dual-cured resin cements to pre-treated sintered zirconium-oxide ceramics*. Dental Materials, 2009. **25**(3): p. 392-9.
20. Duarte, S., Jr., et al., *Microtensile bond strengths and scanning electron microscopic evaluation of self-adhesive and self-etch resin cements to intact and etched enamel*. The Journal of prosthetic dentistry 2008. **100**(3): p. 203-10.

21. Adcook, R.S., *Flexural Strength and Shear Bond Strength of Self-etching/self-adhesive Resin Luting Agents*. Doctoral dissertation, Faculty of the School of Dentistry in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Dentistry, Indiana University, 2009.
22. Tonial, D., et al., *Effect of conditioner on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to dentin*. Stomatologija, 2010. **12**(3): p. 73-9.
23. Darrat, A., *The influence of timing of core preparation and luting agents on retention of fiber reinforced posts*. Doctoral dissertation, Tufts University School of dental medicine, 2010.
24. Lin, J., et al., *Bonding of self-adhesive resin cements to enamel using different surface treatments: bond strength and etching pattern evaluations*. Dental Materials, 2010. **29**(4): p. 425-432.
25. Burgess, J.O., T. Ghuman, and D. Cakir, *Self-adhesive resin cements*. Journal of esthetic and restorative dentistry 2010. **22**(6): p. 412-9.
26. Prieto, L.T., et al., *Influence of selective acid etching on microtensile bond strength of a self-adhesive resin cement to enamel and dentin*. Brazilian Journal of Oral Science, 2010. **9**(4): p. 455-458.
27. Irie, M., et al., *Physical properties of dual-cured luting-agents correlated to early no interfacial-gap incidence with composite inlay restorations*. Dental Materials, 2010. **26**(6): p. 608-615.
28. Ceballos, L., et al., *Mechanical characterization of resin cements used for luting fiber posts by nanoindentation*. Dental Materials, 2007. **23**(1): p. 100-105.
29. Preuss, A., et al., *Influence of type of luting cement used with all-ceramic crowns on load capability of post-restored endodontically treated maxillary central incisors*. Clinical oral investigations, 2008. **12**(2): p. 151-156.
30. Bottino, M.C., et al., *Adhesive durability of phosphate monomer resin cement to Y-TZP ceramic*. Dental Materials, 2010. **26**(2): p. e149-e150.
31. Mazzoni, A., et al., *Push - out stress for fibre posts luted using different adhesive strategies*. European journal of oral sciences, 2009. **117**(4): p. 447-453.
32. D'Amario, M., et al., *Effect of thermocycling on the bond strength between dual-cured resin cements and zirconium-oxide ceramics*. Journal of oral science, 2010. **52**(3): p. 425-430.
33. Ali, A.O., J.R. Kelly, and R. Zandparsa, *The influence of different convergence angles and resin cements on the retention of zirconia copings*. Journal of prosthodontics 2012. **21**(8): p. 614-21.
34. Pameijer, C.H., *A review of luting agents*. International journal of dentistry, 2012. **2012**: p. 752861.
35. Smith, D.C., *Dental cements. Current status and future prospects*. Dental Clinics of North America, 1983. **27**(4): p. 763-92.
36. Charlton, J.B., B.K. More, and M.L. Swartz, *Direct surface pH determination of setting cements*. Operative Dentistry, 1991. **16**: p. 231-238.
37. Rosenstiel, S.F., M.F. Land, and B.J. Crispin, *Dental luting agents: A review of the current literature*. The Journal of prosthetic dentistry 1998. **80**(3): p. 280-301.
38. Oilo, G. and D.M. Evje, *Film thickness of dental luting cements*. Dental Materials, 1986. **2**(2): p. 85-9.
39. Mount, G.J., *An Atlas of Glass-Ionomer Cement: A Clinician's Guide*. Martin Dunitz London, 1990.
40. Musa, A., G.J. Pearson, and M. Gelbier, *In vitro investigation of fluoride ion release from four resin-modified glass polyalkenoate cements*. Biomaterials, 1996. **17**(10): p. 1019-23.
41. Simanlar, Ö.B., *Restoratif Diş Hekimliğinde Maddeler ve Uygulamaları*. 2004: p. 1-145.

42. McCabe, J.F., *Resin-modified glass-ionomers*. Biomaterials, 1998. **19**(6): p. 521-7.
43. Dennison, J.B. and R.G. Craig, *Preventive materials*. Restorative Dental Materials 2002. **11th ed. St Louis: Mosby Co**: p. 199-230.
44. Ferracane, J.L., J.W. Stansbury, and F.J.T. BURKE, *Self - adhesive resin cements -chemistry, properties and clinical considerations*. Journal of oral rehabilitation, 2011. **38**(4): p. 295-314.
45. Saskalauskaite, E., L.E. Tam, and D. McComb, *Flexural strength, elastic modulus, and pH profile of self-etch resin luting cements*. Journal of prosthodontics 2008. **17**(4): p. 262-8.
46. Van Meerbeek, B., et al., *Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges*. Operative Dentistry - University of Whoshington -, 2003. **28**(3): p. 215-235.
47. Radovic, I., et al., *Self-adhesive resin cements: a literature review*. The journal of adhesive dentistry, 2008. **10**(4): p. 251-8.
48. Moszner, N., U. Salz, and J. Zimmermann, *Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review*. Dental Materials, 2005. **21**(10): p. 895-910.
49. Burke, F.J., R.J. Crisp, and B. Richter, *A practice-based evaluation of the handling of a new self-adhesive universal resin luting material*. International Dental Journal, 2006. **56**(3): p. 142-6.
50. Stanford, C., et al., *Three-year follow-up outcomes of bonded ceramic posterior restorations*. Journal of Dental Resestaurations, 2008. **87**.
51. Behr, M., et al., *Self-adhesive resin cement versus zinc phosphate luting material: a prospective clinical trial begun 2003*. Dental Materials, 2009. **25**(5): p. 601-4.
52. Piwowarczyk, A. and H.C. Lauer, *Mechanical properties of luting cements after water storage*. Operative dentistry, 2002. **28**(5): p. 535-542.
53. Cadenaro, M., et al., *The effect of curing mode on extent of polymerization and microhardness of dual-cured, self-adhesive resin cements*. American Journal of Dentistry, 2010. **23**(1): p. 14-8.
54. Kilinc, E., et al., *The effect of ceramic restoration shade and thickness on the polymerization of light- and dual-cure resin cements*. Oper Dent, 2011. **36**(6): p. 661-9.
55. Giraldez, I., et al., *Early hardness of self-adhesive resin cements cured under indirect resin composite restorations*. Journal of esthetic and restorative dentistry 2011. **23**(2): p. 116-24.
56. Pedreira, A.P., et al., *Microhardness of resin cements in the intraradicular environment: effects of water storage and softening treatment*. Dental Materials, 2009. **25**(7): p. 868-76.
57. Zorzin, J., et al., *pH neutralization and influence on mechanical strength in self-adhesive resin luting agents*. Dental Materials, 2012. **28**(6): p. 672-9.
58. Peutzfeldt, A., A. Sahafi, and S. Flury, *Bonding of restorative materials to dentin with various luting agents*. Operative dentistry, 2011. **36**(3): p. 266-273.
59. Abo-Hamar, S.E., et al., *Bond strength of a new universal self-adhesive resin luting cement to dentin and enamel*. Clinical Oral Investigations, 2005. **9**(3): p. 161-7.
60. De Angelis, F., et al., *Bond strength evaluation of three self-adhesive luting systems used for cementing composite and porcelain*. Operative dentistry, 2011. **36**(6): p. 626-634.
61. Sarr, M., et al., *Immediate bonding effectiveness of contemporary composite cements to dentin*. Clinical oral investigations 2010. **14**(5): p. 569-77.
62. Vaz, R.R., et al., *Bond strength and interfacial micromorphology of etch-and-rinse and self-adhesive resin cements to dentin*. Journal of prosthodontics 2012. **21**(2): p. 101-11.
63. Viotti, R.G., et al., *Microtensile bond strength of new self-adhesive luting agents and conventional multistep systems*. The Journal of prosthetic dentistry, 2009. **102**(5): p. 306-12.

64. Benetti, P., et al., *Bonding efficacy of new self-etching, self-adhesive dual-curing resin cements to dental enamel*. The journal of adhesive dentistry, 2011. **13**(3): p. 231-4.
65. Broyles, A.C., S. Pavan, and A.K. Bedran-Russo, *Effect of dentin surface modification on the microtensile bond strength of self-adhesive resin cements*. Journal of prosthodontics 2013. **22**(1): p. 59-62.
66. Jongsma, L.A., et al., *Shear bond strength of three dual-cured resin cements to dentin analyzed by finite element analysis*. Dental Materials, 2012. **28**(10): p. 1080-8.
67. Cantoro, A., et al., *Effect of pre-cure temperature on the bonding potential of self-etch and self-adhesive resin cements*. Dental Materials, 2008. **24**(5): p. 577-83.
68. Simon, J.F., et al., *Tensile bond strength of ceramic crowns to dentin using resin cements*. International journal of computerized dentistry, 2010. **14**(4): p. 309-319.
69. Zaitter, S., et al., *Microtensile bond strength of glass fiber posts cemented with self-adhesive and self-etching resin cements*. Journal of Adhesive Dentistry, 2011. **13**(1): p. 55.
70. Bitter, K., et al., *Reliability of fiber post bonding to root canal dentin after simulated clinical function in vitro*. Oper Dent, 2012. **37**(4): p. 397-405.
71. Dimitrouli, M., W. Geurtsen, and A.K. Lühns, *Comparison of the push-out strength of two fiber post systems dependent on different types of resin cements*. Clinical oral investigations 2012. **16**(3): p. 899-908.
72. Sterzenbach, G., et al., *Fiber post placement with core build-up materials or resin cements-an evaluation of different adhesive approaches*. Acta Odontologica Scandinavica 2012. **70**(5): p. 368-76.
73. Radovic, I., et al., *Evaluation of the adhesion of fiber posts cemented using different adhesive approaches*. European Journal of Oral Sciences, 2008. **116**(6): p. 557-563.
74. Viotti RG, K.A., Pena CE, Alexandre RS, Arrais CA, Reis AF, *Microtensile bond strength of new self-adhesive luting agents and conventional multistep systems*. J Prosthet Dent 102:306–312. J Prosthet Dent 102:306–312, (2009).
75. Bitter, K., et al., *Effects of luting agent and thermocycling on bond strengths to root canal dentine*. International endodontic journal, 2006. **39**(10): p. 809-18.
76. Soares, C.J., et al., *Influence of resin cement and post configuration on bond strength to root dentine*. International endodontic journal, 2012. **45**(2): p. 136-45.
77. Dall Agnol, R.J., et al., *Influence of resin cements on cuspal deflection and fracture load of endodontically-treated teeth restored with composite inlays*. Acta Odontologica Scandinavica, 2013. **71**(3-4): p. 664-70.
78. Mendes, L.C., et al., *Dual-curing, self-adhesive resin cement: Influence of the polymerization modes on the degree of conversion and microhardness*. Materials Research, 2010. **13**(2): p. 171-176.
79. Vrochari, A.D., et al., *Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements*. Dental Materials, 2009. **25**(9): p. 1104-8.
80. Moraes, R.R., et al., *Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films*. Operative dentistry, 2011. **36**(6): p. 635-642.
81. Aguiar, T.R., et al., *Influence of curing mode and time on degree of conversion of one conventional and two self-adhesive resin cements*. Oper Dent, 2010. **35**(3): p. 295-9.
82. Arrais, C.A., et al., *Effect of simulated tooth temperature on the degree of conversion of self-adhesive resin cements exposed to different curing conditions*. Oper Dent, 2014. **39**(2): p. 204-12.
83. Passos, S.P., et al., *Effect of ceramic shade on the degree of conversion of a dual-cure resin cement analyzed by FTIR*. Dental Materials, 2013. **29**(3): p. 317-23.

84. Ibarra, G., et al., *Microleakage of porcelain veneer restorations bonded to enamel and dentin with a new self-adhesive resin-based dental cement*. Dental Materials, 2007. **23**(2): p. 218-25.
85. Behr, M., et al., *Marginal adaptation of three self-adhesive resin cements vs. a well-trying adhesive luting agent*. Clin Oral Investig, 2009. **13**(4): p. 459-64.
86. Piwowarczyk, A., H.C. Lauer, and J.A. Sorensen, *Microleakage of various cementing agents for full cast crowns*. Dental Materials, 2005. **21**(5): p. 445-453.
87. Frankenberger, R., et al., *Luting of ceramic inlays in vitro: marginal quality of self-etch and etch-and-rinse adhesives versus self-etch cements*. Dental Materials, 2008. **24**(2): p. 185-91.
88. Mörmann, W., et al., *Effect of two self-adhesive cements on marginal adaptation and strength of esthetic ceramic CAD/CAM molar crowns*. Journal of prosthodontics 2009. **18**(5): p. 403-10.
89. Taschner, M., et al., *Leucite-reinforced glass ceramic inlays luted with self-adhesive resin cement: A 2-year in vivo study*. Dental Materials, 2012. **28**(5): p. 535-540.
90. Belli, R., et al., *In vitro wear gap formation of self-adhesive resin cements: a CLSM evaluation*. Journal of dentistry 2009. **37**(12): p. 984-93.
91. Roulet, J.F., *Degradation of dental polymers (Vol. 1)*. S Karger Ag., 1987.
92. Spinell, T., A. Schedle, and D.C. Watts, *Polymerization shrinkage kinetics of dimethacrylate resin-cements*. Dental Materials, 2009. **25**(8): p. 1058-66.
93. Kitzmüller, K., et al., *Setting kinetics and shrinkage of self-adhesive resin cements depend on cure-mode and temperature*. Dental Materials, 2011. **27**(6): p. 544-51.
94. Tjandrawinata, R., M. Irie, and K. Suzuki, *Marginal gap formation and fluoride release of resin-modified glass-ionomer cement: effect of silanized spherical silica filler addition*. Dental Materials, 2004. **23**(3): p. 305-13.
95. Hatanaka, K., et al., *Effect of spherical silica filler addition on immediate interfacial gap-formation in Class V cavity and mechanical properties of resin-modified glass-ionomer cement*. Dental Materials, 2006. **25**(3): p. 415-22.
96. Frassetto, A., et al., *Kinetics of polymerization and contraction stress development in self-adhesive resin cements*. Dental Materials, 2012. **28**(9): p. 1032-9.
97. Giachetti, L., et al., *A rational use of dental materials in posterior direct resin restorations in order to control polymerization shrinkage stress*. Minerva stomatologica, 2007. **56**(3): p. 129-138.
98. Silikas, N., G. Eliades, and D.C. Watts, *Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain*. Dental Materials, 2000. **16**(4): p. 292-6.
99. Ferrari, M., et al., *Influence of luting material filler content on post cementation*. Journal of dental research 2009. **88**(10): p. 951-6.
100. Schweikl, H., G. Spagnuolo, and G. Schmalz, *Genetic and cellular toxicology of dental resin monomers*. Journal of dental research, 2006. **85**(10): p. 870-877.
101. Altintas, S.H. and A. Usumez, *Evaluation of monomer leaching from a dual cured resin cement*. Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials, 2008. **86**(2): p. 523-9.
102. Rueggeberg, F. and R.G. Craig, *Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite*. Journal of Dental Research, 1988. **67**(6): p. 932-937.
103. Ülker, H.E., et al., *Human and bovine pulp-derived cell reactions to dental resin cements*. Clinical oral investigations, 2012. **16**(6): p. 1571-8.
104. Melo de Mendonça, A.A., et al., *Cytotoxic effects of hard-setting cements applied on the odontoblast cell line MDPC-23*. Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology, 2007. **104**(4): p. e102-e108.

105. Schmid-Schwap, M., et al., *Cytotoxicity of four categories of dental cements*. Dental Materials, 2009. **25**(3): p. 360-8.
106. Monteiro, G.Q., et al., *In vitro biological response to a self-adhesive resin cement under different curing strategies*. Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials, 2010. **92**(2): p. 317-21.
107. Ergun, G., F. Egilmez, and S. Yilmaz, *Effect of reduced exposure times on the cytotoxicity of resin luting cements cured by high-power led*. Journal of applied oral science, 2011. **19**(3): p. 286-92.
108. Ülker, H.E. and A. Sengun, *Cytotoxicity Evaluation of Self Adhesive Composite Resin Cements by Dentin Barrier Test on 3D Pulp Cells*. European Journal of Dentistry, 2009. **3**(2): p. 120-6.
109. Koulaouzidou, E.A., et al., *Effect of dual-cured adhesive resin cements on cell proliferation of pulp and human fibroblasts*. American Journal of Dentistry, 2009. **22**(5): p. 273-7.
110. de Souza Costa, C.A., J. Hebling, and R.C. Randall, *Human pulp response to resin cements used to bond inlay restorations*. dental materials, 2006. **22**(10): p. 954-962.
111. Madruga, F.C., et al., *Calcium hydroxide, pH-neutralization and formulation of model self-adhesive resin cements*. Dental Materials, 2013. **29**(4): p. 413-8.
112. Eichner, K. and H. Kappert, *Strukturen und Eigenschaften der Monomere und Oligomere*. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 2000. **1**: p. 48-50.
113. Hellwig, E., J. Klimek, and T. Attin, *Einführung in die Zahnerhaltung*. Urban und Fischer-Verlag, 1999.
114. Anseth, K., S. Newman, and C. Bowman, *Polymeric dental composites: properties and reaction behavior of multimethacrylate dental restorations*, in *Biopolymers li*. 1995, Springer. p. 177-217.
115. Peutzfeldt, A., *Indirect resin and ceramic systems*. Operative dentistry, 2001(Suppl. 6): p. 153-176.
116. Ernst, C., *Wissenschaft-Licht ins Dunkel der Lichtpolymerisation-State of the Art der Lichtpolymerisationstechniken, Teil I*. ZWR-Das Deutsche Zahnarzteblatt, 2002. **111**(5): p. 239-248.
117. Ernst, C., *Wissenschaft-Licht ins Dunkel der Lichtpolymerisation-State of the Art der Lichtpolymerisationstechniken, Teil II*. ZWR-Das Deutsche Zahnarzteblatt, 2002. **111**(6): p. 309-318.
118. Lutz, F., I. Krejci, and A. Frischknecht, *Lichtpolymerisation Grundlagen und Praxistips für die korrekte Anwendung*. Schweiz Monatsschr Zahnmed, 1992. **102**(5): p. 575-582.
119. Monticelli, F., et al., *Limited decalcification/diffusion of self-adhesive cements into dentin*. Journal of dental research, 2008. **87**(10): p. 974-979.
120. Goracci, C., et al., *Microtensile bond strength and interfacial properties of self-etching and self-adhesive resin cements used to lute composite onlays under different seating forces*. Adhesive Dentistry, 2006. **8**(5): p. 327.
121. Han, L., et al., *Evaluation of physical properties and surface degradation of self-adhesive resin cements*. Dental Materials, 2007. **26**(6): p. 906-14.
122. Yoshida, Y., et al., *Comparative study on adhesive performance of functional monomers*. Journal of dental research 2004. **83**(6): p. 454-8.
123. Bittner, A., *Micromorphological characterization of the adhesive interface of self-adhesive resin cements*. Doctoral dissertation, 2013.
124. Tay, F.R. and D.H. Pashley, *Aggressiveness of contemporary self-etching systems. I: Depth of penetration beyond dentin smear layers*. Dental Materials, 2001. **17**(4): p. 296-308.
125. Yoshida Y, N.K., Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, et al. , *Comparative study on adhesive performance of functional monomers*. . J Dent Res 2004;83(6):454-8., 2004.

126. Fischer-Cripps, *Nanoindentation: Dynamical indentation testing*. Springer, Berlin, 2004.
127. Unterbrink, G.L. and R. Muessner, *Influence of light intensity on two restorative systems*. Journal of dentistry 1995. **23**(3): p. 183-9.
128. Rueggeberg, F.A., W.F. Caughman, and D.C. Chan, *Novel approach to measure composite conversion kinetics during exposure with stepped or continuous light-curing*. Journal of esthetic dentistry, 1999. **11**(4): p. 197-205.
129. Khalili, A. and K. Kromp, *Statistical properties of Weibull estimators*. Journal of Materials Science, 1991. **26**(24): p. 6741-6752.
130. Quinn, J.B. and G.D. Quinn, *A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials*. Dental Materials, 2010. **26**(2): p. 135-47.
131. el Hejazi, A.A. and D.C. Watts, *Creep and visco-elastic recovery of cured and secondary-cured composites and resin-modified glass-ionomers*. Dental Materials, 1999. **15**(2): p. 138-43.
132. Marghalani, H.Y. and A.S. Al-Jabab, *Compressive creep and recovery of light-cured packable composite resins*. Dental Materials, 2004. **20**(6): p. 600-10.
133. Kamposiora, P., et al., *Finite element analysis estimates of cement microfracture under complete veneer crowns*. The Journal of prosthetic dentistry 1994. **71**(5): p. 435-41.
134. Ilie, N., et al., *Shrinkage behavior of a resin-based composite irradiated with modern curing units*. Dental Materials, 2005. **21**(5): p. 483-9.
135. Piwowarczyk, A., H.C. Lauer, and J.A. Sorensen, *In vitro shear bond strength of cementing agents to fixed prosthodontic restorative materials*. The Journal of prosthetic dentistry, 2004. **92**(3): p. 265-73.
136. Pisani-Proenca, J., et al., *Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on microtensile bond strength to a glass ceramic*. The Journal of prosthetic dentistry 2006. **96**(6): p. 412-7.
137. Peutzfeldt, A., *Dual-cure resin cements: in vitro wear and effect of quantity of remaining double bonds, filler volume, and light curing*. Acta Odontologica, 1995. **53**(1): p. 29-34.
138. Lee, I.B., et al., *Influence of ceramic thickness and curing mode on the polymerization shrinkage kinetics of dual-cured resin cements*. Dental Materials, 2008. **24**(8): p. 1141-7.
139. de Paula, A.B., et al., *Effect of thickness of indirect restoration and distance from the light-curing unit tip on the hardness of a dual-cured resin cement*. Brazilian Dental Journal 2010. **21**(2): p. 117-22.
140. Barghi, N. and E.H. McAlister, *LED and halogen lights: effect of ceramic thickness and shade on curing luting resin*. Compendium of Continuing Education in Dentistry, 2003. **24**(7): p. 497-500, 502, 504 passim; quiz 508.
141. Ilie, N. and R. Hickel, *Correlation between ceramics translucency and polymerization efficiency through ceramics*. Dental Materials, 2008. **24**(7): p. 908-914.
142. Valentino, T.A., et al., *Dual resin cement knoop hardness after different activation modes through dental ceramics*. Brazilian dental journal, 2010. **21**(2): p. 104-110.
143. Öztürk, E., et al., *Effect of resin shades on opacity of ceramic veneers and polymerization efficiency through ceramics*. Journal of dentistry, 2013. **41**: p. e8-e14.
144. Rencz, A., R. Hickel, and N. Ilie, *Curing efficiency of modern LED units*. Clinical oral investigations 2012. **16**(1): p. 173-9.
145. Cekic-Nagas, I. and G. Ergun, *Effect of different light curing methods on mechanical and physical properties of resin-cements polymerized through ceramic discs* Journal of applied oral science, 2011. **19**(4): p. 403-412.
146. Ferracane, J.L., *Resin composite-state of the art*. Dental Materials, 2011. **27**(1): p. 29-38.
147. Ironside, J.G. and O.F. Makinson, *Resin restorations: causes of porosities*. Quintessence Int, 1993. **24**(12): p. 867-73.

148. Gerzina, T.M. and W.R. Hume, *Diffusion of monomers from bonding resin-resin composite combinations through dentine in vitro*. Journal of dentistry, 1996. **24**(1): p. 125-128.
149. Nakamura, M., et al., *Biocompatibility test of light-cured composites in vitro*. Dental Materials, 1985. **4**(2): p. 231-7.
150. Caughman, W.F., et al., *Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites*. Biomaterials, 1991. **12**(8): p. 737-40.
151. Schedle, A., et al., *Cytotoxic effects of dental composites, adhesive substances, compomers and cements*. Dental Materials, 1998. **14**(6): p. 429-40.
152. Fabianelli, A., et al., *A clinical trial of Empress II porcelain inlays luted to vital teeth with a dual-curing adhesive system and a self-curing resin cement*. The journal of adhesive dentistry, 2006. **8**(6): p. 427-31.
153. Arrais, C.A., M. Giannini, and F.A. Rueggeberg, *Kinetic analysis of monomer conversion in auto- and dual-polymerizing modes of commercial resin luting cements*. The Journal of prosthetic dentistry 2009. **101**(2): p. 128-36.
154. Acquaviva, P.A., et al., *Degree of conversion of three composite materials employed in the adhesive cementation of indirect restorations: a micro-Raman analysis*. Journal of Dentistry 2009. **37**(8): p. 610-5.
155. Moraes, R.R., et al., *Impact of immediate and delayed light activation on self-polymerization of dual-cured dental resin luting agents*. Acta biomaterialia, 2009. **5**(6): p. 2095-100.
156. Shintani, H., T. Inoue, and M. Yamaki, *Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins*. Dental Materials, 1985. **1**(4): p. 124-6.
157. Taira, M., et al., *Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins*. Journal of dental research 1988. **67**(1): p. 24-8.
158. Zhang, Y. and Y. Wang, *The effect of hydroxyapatite presence on the degree of conversion and polymerization rate in a model self-etching adhesive*. Dental Materials, 2012. **28**(3): p. 237-44.
159. Cheong, C., et al., *Incompatibility of self-etch adhesives with chemical/dual-cured composites: two-step vs one-step systems*. Oper Dent, 2003. **28**(6): p. 747-55.
160. Sanares, A.M.E., et al., *Adverse surface interactions between one-bottle light-cured adhesives and chemical-cured composites*. Dental Materials, 2001. **17**(6): p. 542-556.
161. Tay, F.R., et al., *Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically-cured or dual-cured composites. Part I. Single-step self-etching adhesive*. The journal of adhesive dentistry, 2003. **5**(27-40).
162. Salz, U., J. Zimmermann, and T. Salzer, *Self-curing, self-etching adhesive cement systems*. The journal of adhesive dentistry, 2005. **7**(1): p. 7-17.
163. Groß, A., *Kunststoffe in der Zahnmedizin*. . Chemie in unserer Zeit, 1979. **13**(5): p. 142-146.
164. Imoto, M. and S. Choe, *Vinyl polymerization. V. Decomposition of sym - substituted benzoyl peroxides in the presence of dimethylaniline*. Journal of Polymer Science, 1955. **15**(80): p. 485-501.
165. Cadenaro, M., et al., *Degree of conversion and permeability of dental adhesives*. European Journal of Oral Sciences 2005. **113**(6): p. 525-30.
166. Breschi, L., et al., *Polymerization kinetics of dental adhesives cured with LED: correlation between extent of conversion and permeability*. Dental Materials, 2007. **23**(9): p. 1066-1072.
167. Hecht, R. and M. Ludsteck, *Initiator system for acidic dental formulations*. U.S. Patent No. 6,953,535. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2002.
168. Antonucci, J.M., C.L. Grams, and D.J. Termini, *New initiator systems for dental resins based on ascorbic acid*. Journal of dental research 1979. **58**(9): p. 1887-99.

169. Nyunt, M.M. and Y. Imai, *Adhesion to dentin with resin using sulfinic acid initiator system*. Dental Materials, 1996. **15**(2): p. 175-182.
170. Eichmiller, F.C., *Method and device for controllably affecting the reaction of dental adhesives*. U.S. Patent No. 5,525,647. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1996.
171. Arrais, C.A., M. Giannini, and F.A. Rueggeberg, *Effect of sodium sulfinate salts on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems exposed to attenuated light-activation*. Journal of dentistry 2009. **37**(3): p. 219-27.
172. Suh, B.I., et al., *Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically-cured or dual-cured composites. Part III. Effect of acidic resin monomers*. The journal of adhesive dentistry, 2003. **5**(267-282).
173. Kerr, *max-cem Elite technical bulletin* max-cemelite-technicalbulletin, 2011.
174. Frankenberger, R., N. Kramer, and A. Petschelt, *Technique sensitivity of dentin bonding: effect of application mistakes on bond strength and marginal adaptation*. Operative dentistry, 2000. **25**(4): p. 324-30.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen Dank sagen, die zur Entstehung dieser Arbeit mit beigetragen haben.

Im Besonderen bedanke ich mich sehr herzlich bei Frau Prof. Dr. Nicoleta Ilie, Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie der Ludwig-Maximilian-Universität München, für die Überlassung des Dissertationsthemas und für die umfassende und hilfsbereite Betreuung bei der technischen Durchführung, der theoretischen Ausarbeitung, Korrektur und Umsetzung der Arbeit. Sie stand mir jederzeit mit Rat und Tat zur Verfügung.

Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Frau Yuliya, die mich nach Kräften unterstützt hat und Verständnis hatte, wenn ich zu wenig Zeit für die Familie aufbringen konnte.

Herzlichen Dank!

Eidesstattliche Versicherung

Simon Alexander Christian

Name, Vorname

Ich erkläre hiermit an Eides statt,

dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema

In vitro Untersuchung von selbststützenden dualhärtenden Befestigungskompositen

selbständig verfasst, mich außer der angegebenen keiner weiteren Hilfsmittel bedient und alle Erkenntnisse, die aus dem Schrifttum ganz oder annähernd übernommen sind, als solche kenntlich gemacht und nach ihrer Herkunft unter Bezeichnung der Fundstelle einzeln nachgewiesen habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass die hier vorgelegte Dissertation nicht in gleicher oder in ähnlicher Form bei einer anderen Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde.

Wasserburg 05.05.2016

Ort, Datum

Unterschrift Doktorandin/Doktorand